



Walter Pinter Júnior
Licenciado em Engenharia Eletrónica

Avaliação da Composição Mineral de Alimentos Funcionais (Algas e Fungo) Por Fluorescência de Raios-X

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Fitotecnologia Nutricional para a Saúde Humana

Orientador: Prof. Doutor Mauro António Moreira Guerra
Departamento de Física FCT-UNL

Co-orientador: Prof. Doutor Fernando Henrique da Silva Reboredo
Departamento de Ciências da Terra FCT-UNL

Júri:

Presidente: Doutor Fernando Henrique da Silva Reboredo, Prof. Auxiliar com
Agregação- FCT/UNL

Arguentes: Doutora Maria Manuel Gil Figueiredo Leitão Silva, Prof^a. Adjunta do
Instituto Politécnico de Leiria
Doutora Elsa Maria da Cruz Reis Vasco, Técnica Superior de Saúde
do Instituto Nacional de Saúde Dr. Ricardo Jorge

Avaliação da composição mineral de alimentos funcionais (algas e fungo) por fluorescência de raios-x

Copyright © Walter Pinter Júnior, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido, ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Quero agradecer a todos os que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Professor Doutor Fernando Reboredo pela atenção, disponibilidade e crucial orientação na realização deste projeto.

À empresa Biosamara, na pessoa do Dr. Miguel e do Dr. Custódio César, pela parceria e oferta dos seus produtos para avaliação da composição mineral, importante contribuição na viabilização deste projeto.

Ao Professor Doutor Mauro Guerra por todo o suporte e orientações ao longo de todo o processo. Especialmente por providenciar as principais condições necessárias à sua realização, o que foi fundamental para a realização dos trabalhos.

Ao colega Alexandre Duarte Barbosa pela generosidade, companheirismo, por todas as contribuições e principalmente pela motivação ao longo de todo o trabalho.

Agradeço finalmente à minha mãe que esteve próxima todo o tempo dando o apoio e inspiração que me foram fundamentais. E também um especial agradecimento à toda a minha família que acompanha o meu trajeto e me incentiva a sempre seguir em frente com muita vontade e otimismo.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Receita de mercado de suplementos dietéticos nos EUA, 2013 - 2024 (milhões de USD).....	3
Figura 2 - Mercado alemão de nutrição e suplementos alimentares, por função, 2014-2025 (USD Biliões)	4
Figura 3 - Diferença entre Suplemento Alimentar e Medicamento; Fonte: Santos (2017).....	6
Figura 4 - Suplemento Kelp Fonte: http://Amazon.com	21
Figura 5 - Suplemento Clorela Fonte: http://Amazon.com	23
Figura 6 - Suplemento Auricularia Fonte: http://Amazon.com	24
Figura 7 - Sushi Nori. Fonte: http:// google.com	26
Figura 8 - Alga Wakame seca. Fonte: http://googe.com	28
Figura 9 - Alga Arame. Fonte: http://google.com	29
Figura 10 - Esparguete do Mar. Fonte: http://google.com	31
Figura 11 - Alga Hijiki. .Fonte: http://google.com	32
Figura 12 - Gelatina de Agar-Agar	34
Figura13 - Suplemento Auricularia.	35
Figura 14 - Kombu: .Fonte: http://googe.com	37
Figura 15 - Esquema genérico de XRF	39
Figura 16 - Exemplo de espectro de XRF obtido da raiz de <i>Rosmarinus officinalis</i> encontrada em solo contaminado com Pb e Zn (Vitha, 2015).	40
Figura 17 - Fluorescência de raios X configurada com geometria triaxial onde são mostrados o tubo de raios X, alvo secundário, colimador e detector. Adaptado de (Wobrauschek et al. 2010)	42
Figura 18 - Concentração de minerais em algas Kelp	47
Figura 19 - Concentração de minerais em Clorela, Espirulina e Auricularia; n=3	52
Figura 20 - Concentração de minerais em Nori do Japão, Coreia do Sul e China	56
Figura 21 - Concentração de minerais em Algas Hjiki, Agar Agar, Arame, Esparguete do Mar e Wakame	60

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Diferença entre Suplemento Alimentar e Género Alimentício	6
Tabela 2 - Informação fornecedores Kelp	21
Tabela 3 - Informação fornecedor Clorela.....	22
Tabela 4 - Informação fornecedor Espirulina.....	24
Tabela 5 - Informação fornecedores Nori.....	25
Tabela 6 - Informação fornecedor Wakame	27
Tabela 7 - Informação fornecedor Arame	29
Tabela 8 - Informação fornecedor Esparguete do Mar	30
Tabela 9 - Informação fornecedor Hijiki	32
Tabela 10 - Informação fornecedor Agar Agar	33
Tabela 11 - Informação fornecedor Auriculária	35
Tabela 12 - Informação fornecedor Kombu	37
Tabela 13 - Valores referência: DDR, VRN e PDE	46
Tabela 14 - Concentrações de vários elementos minerais. Os valores são expressos em $\mu\text{g/g} \pm$ desvio padrão; n=3.	50
Tabela 15 - Dose de ingestão diária de diferentes elementos, tendo como base as concentrações observadas nas algas Kelp e as doses de ingestão diárias recomendadas pelos fornecedores.	51
Tabela 16 - Concentrações de vários elementos minerais. Os valores são expressos em $\mu\text{g/g} \pm$ desvio padrão; n=3	54
Tabela 17 - Dose de ingestão diária de diferentes elementos, tendo como base as concentrações observadas em Clorela, Espirulina e Auricularia e as doses de ingestão diárias recomendadas pelos fornecedores.	55
Tabela 18 - Concentrações de vários elementos minerais. Os valores são expressos em $\mu\text{g/g} \pm$ desvio padrão; n=3	58
Tabela 19 - Dose de ingestão diária de diferentes elementos, tendo como base as concentrações observadas na alga Nori e as doses de ingestão diárias de 5 g/dia.	59
Tabela 20 - Concentrações de vários elementos minerais. Os valores são expressos em $\mu\text{g/g} \pm$ desvio padrão; n=3.	62
Tabela 21 - Dose de ingestão diária de diferentes elementos, tendo como base as concentrações observadas nas diferentes algas, e as doses de ingestão diárias de 5 g/dia.....	63
Tabela 22 - Ranking da concentração detetada nas amostras para cada elemento mineral (valores médios expressos em $\mu\text{g/g}$	69

Lista de Siglas e Abreviaturas

ARS- Serviços de Pesquisa na Agricultura
ASAE- Autoridade de Segurança Alimentar e Económica
BDL- Abaixo do Limite de Detecção
BMDL- Limite de Confiança da Dose de Referência
CE- Comissão Europeia
CRN- Conselho de Nutrição Responsável
DDR- Dose Diária Recomendada
DDRF- Dose Diária Recomendada Pelo Fornecedor
DGAV- Direção Geral de Alimentação e Veterinária
DHHS- Departamento de Saúde e Serviços Humanos
EDXRF- Espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia
EFSA- Autoridade Europeia para a Segurança dos Alimentos
EMA- Agência Europeia do Medicamento
EU- União Europeia
EUA- Estados Unidos da América
FDA- Administração de Alimentos e Medicamentos
FFC- Centro dos Alimentos Funcionais
FOFUSE- Ciência do Alimento Funcional na Europa
IARC- Agência Internacional de Pesquisa Sobre o Cancro
KelpC- Alga Kelp do Canadá
KelpI- Alga Kelp da Irlanda
KelpJ- Alga Kelp do Japão (Kombu)
KelpS- Alga Kelp da Marca Solgar
NoriC- Alga Nori da China
NoriCS- Alga Nori da Coreia do Sul
NoriJ- Alga Nori do Japão
PDE- Exposição Diária Permitida
RPE- R- Ficoeritrina
USDA- Departamento de Agricultura dos Estados Unidos

VRN- Valores de Referência de Nutrientes

WEF- Fórum Económico Mundial

WHO- Organização Mundial de Saúde

Resumo

Neste estudo, investigamos através da espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXF) vários elementos minerais em alimentos funcionais. Foram analisadas 16 amostras, secas e trituradas, de produtos à base de algas que são comercializadas em Portugal: 4 algas Kelp (*Fucus vesiculosus*), 1 alga Clorela (*Chlorella pyrenoidosa*), 1 alga Espirulina (*Arthrospira platensis*), 3 algas Nori (*Ulva* spp, *Porphyria* spp), 1 alga Wakame (*Undaria pinnatifida*), 1 alga Arame (*Eisenia bisyclis*), 1 alga Esparguete do Mar (*Himanthalia elongata*), 1 alga Hijiki (*Hizikia fusiformis*), 1 alga Agar Agar (*Gracilaria verrucosa*), 1 alga Kombu (*Laminaria japonica*) e 1 fungo (*Auricularia polytricha*). Observou-se contaminação por arsénio, em todas as amostras, com concentrações que variavam entre 3 µg/g (Auricularia) e 65 µg/g (Hijiki) e chumbo, na maioria das amostras, com concentrações detetáveis variando entre 10 µg/g (Wakame) e 19 µg/g (Arame), o que não estava indicado em nenhum dos rótulos dos produtos analisados. Apesar dos elementos minerais essenciais em sua maioria estarem em conformidade com as DDR estabelecidas, os alimentos à base de algas, principalmente as Kelp, Nori, Arame e Hijiki normalmente apresentaram elevadas concentrações de Iodo que chegaram a ultrapassar a DDR em múltiplas vezes.

Palavras-chave: Algas, arsénio, chumbo, composição mineral, iodo.

Abstract

In this study, we investigated through X-ray fluorescence spectrometry (EDXF) several mineral elements in functional foods. Sixteen dry and crushed samples of algae-based products that are commercialized in Portugal were investigated: 4 Kelp algae (*Fucus vesiculosus*), 1 Clorela algae (*Chlorella pyrenoidosa*), 1 Spirulina algae (*Arthrospira platensis*), 3 Nori algae (*Ulva* spp, *Porphyra* spp), 1 Wakame algae (*Undaria pinnatifida*), 1 Arame algae (*Eisenia bisyclis*), 1 Sea spaghetti (*Himanthalia elongata*), 1 Hijiki algae (*Hizikia fusiformis*), 1 Agar Agar algae (*Gracilaria verrucosa*), 1 Kombu algae (*Laminaria japonica*) and 1 fungus (*Auricularia polytricha*). Arsenic contamination was observed in all samples with concentrations ranging from 3 µg/g (*Auricularia*) to 65 µg/g (*Hijiki*) and lead in most samples, with detectable concentrations ranging from 10 µg / g (*Wakame*) to 19 µg/g (*Arame*), which was not indicated on any of the labels of the analyzed products. Although essential mineral elements are mostly in compliance with established RDAs, algae-based foods, notably Kelp, Nori, Arame, and Hijiki, typically have high concentrations of Iodine that have exceeded RDA multiple times.

Key words: Algae, arsenic, mineral composition, lead, iodine.

SUMÁRIO

1.Introdução.....	1
1.1. Alimentos Funcionais no Mundo.....	1
1.2. Suplementos Alimentares no Mundo.....	2
1.2.1. Legislação dos Suplementos Alimentares	4
1.2.2. Suplementos Alimentares: Benefícios e Riscos	7
1.2.3. Presença de Metais Pesados e Compostos Antinutricionais.....	8
1.3. Algas como fontes nutricionais e funcionais	9
1.3.1. Mercado Mundial dos Alimentos à base de Algas	10
1.3.2. Propriedades Funcionais das Algas Marinhas	12
1.3.3. Algas como Fontes Naturais de Minerais.....	13
1.4. Bioacessibilidade e Biodisponibilidade.....	14
1.5. Breve Caracterização do Iodo, Arsénio e Chumbo	15
1.5.1. Iodo	15
1.5.2. Arsénio.....	17
1.5.3. Chumbo	18
1.6. Objetivos deste Trabalho	19
2.Materiais e métodos.....	20
2.1. Caracterização das Amostras.....	20
2.1.1.Kelp (<i>Fucus vesiculosus</i>).....	20
2.1.1.1.Normas DGAV* e Informação dos Fornecedores.....	20
2.1.1.2.Evidências Nutricionais	21
2.1.2.Clorela (<i>Chlorella pyrenoidosa</i>).....	22
2.1.2.1.Normas DGAV* e Informação dos Fornecedores.....	22
2.1.2.2.Evidências Nutricionais	23
2.1.3.Espirulina (<i>Arthrospira platensis</i>)	23
2.1.3.1.Normas DGAV* e Informação dos Fornecedores.....	23
2.1.3.2.Evidências Nutricionais	24
2.1.4.Nori (<i>Ulva</i> spp; <i>Porphyra</i> spp).....	25
2.1.4.1. Normas DGAV* e Informação dos Fornecedores.....	25
2.1.4.2.Evidências Nutricionais	26
2.1.5.Wakame (<i>Undaria pinnatifida</i>)	27
2.1.5.1.Normas DGAV* e Informação dos Fornecedores.....	27
2.1.5.2.Evidências Nutricionais	28
2.1.6.Arame (<i>Eisenia bisyclis</i>).....	28

2.1.6.1.Normas DGAV* e Informação dos Fornecedores.....	28
2.1.6.2.Evidências Nutricionais	29
2.1.7.Esparguete do Mar (<i>Himanthalia elongata</i>).....	30
2.1.7.1.Normas DGAV* e Informação dos Fornecedores.....	30
2.1.7.2.Evidências Nutricionais	31
2.1.8.Hijiki (<i>Hizikia fusiformis</i>).....	31
2.1.8.1.Normas DGAV* e Informação dos Fornecedores.....	31
2.1.8.2.Evidências Nutricionais	32
2.1.9.Agar Agar (<i>Gracilaria verrucosa</i>)	33
2.1.9.1.Normas DGAV* e Informação dos Fornecedores.....	33
2.1.9.2.Evidências Nutricionais	34
2.1.10. Auriculária (<i>Auricularia polytricha</i>)	34
2.1.10.1.Normas DGAV* e Informação dos Fornecedores.....	34
2.1.10.2.Evidências Nutricionais	35
2.1.11.Kombu (<i>Laminaria japonica</i>).....	36
2.1.11.1.Normas DGAV* e Informação dos Fornecedores.....	36
2.1.11.2.Evidências Nutricionais	37
2.2.Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (EDXRF)	38
2.2.1.Espectro característico	39
2.2.2.Validação do Método Analítico.....	40
2.2.3.Limite de Detecção (BDL)	41
2.2.4.Espectroscopia de fluorescência de Raios-X Triaxial	41
2.3.Preparação e Análise das Amostras	42
3.Resultados e Discussão.....	44
3.1.Suplementos Alimentares e Alimentos à base de Kelp	47
3.2.Alimentos Funcionais à base de Clorela, Espirulina e Auriculária	52
3.3.Alimentos Funcionais à base de Nori	56
3.4.Alimentos Funcionais à base de Algas Tradicionais	60
3.5.Avaliação Geral dos Alimentos Funcionais (Algas e Fungo)	65
4.Conclusões.....	70
4.1.Perspectivas Futuras	71
Referências Bibliográficas.....	73
Lista de Sites Consultados.....	86

1. INTRODUÇÃO

1.1. ALIMENTOS FUNCIONAIS NO MUNDO

Há quase 2.500 anos Hipócrates declarou: *“Que seu remédio seja seu alimento e que seu alimento seja seu remédio.”* Este preceito foi resgatado no Japão nos anos oitenta do século XX, através do conceito de “alimentos funcionais”, pelo apelo dos benefícios de saúde e bem-estar tradicionalmente proporcionado pelos alimentos. O termo “alimentos funcionais” utilizado hoje em dia refere-se a todos os alimentos que, além das suas propriedades nutritivas, proporcionam efeitos benéficos para a saúde de quem os consome; porém, não há um conceito universalmente aceite, uma vez que de certa forma todos os alimentos podem ser considerados funcionais.

Em 1999, a União Europeia (UE), através da Ciência do Alimento Funcional na Europa (FOFUSE) adotou a seguinte definição: *“Um alimento pode ser considerado funcional se na medida em que normalmente é consumido, apresentar benefícios satisfatórios para uma ou mais funções-alvo no corpo, para além dos efeitos de uma nutrição adequada, promovendo saúde, bem-estar e /ou redução do risco de doenças”*. Pode ser um alimento natural ou com adição e/ou remoção de um ou mais componentes por processos biológicos ou biotecnológicos, ou a biodisponibilidade de um ou mais componentes ter sido modificada, bem como qualquer combinação dessas possibilidades. Pode também ser funcional para todos os membros de uma população ou para determinados grupos. (British Journal of Nutrition, 1999). Actualmente na UE a comercialização de produtos alimentares como “alimentos funcionais” está regulada pela Autoridade Europeia para a Segurança dos Alimentos (EFSA) através do Regulamento(CE) n.º 1924/2006 (http://www.esac.pt/noronha/legislalimentar/Regulamento%201924_2006.pdf).

No ano 2000 a estimativa global de mercado dos alimentos funcionais já era de 95 € biliões, considerando-se o mercado de alimentos orientados para a saúde, incluindo alimentos naturais, orgânicos, *“low and light”*, controle do peso e fortificados com vitaminas e minerais (Weststrate et al. 2002).

Desde o surgimento do conceito de “alimentos funcionais” originados no Japão na década de 1980, surgiram rótulos especiais FOSHU (*Food for Specific Health Uses*) para certificarem os alimentos que evidenciaram “efeitos fisiológicos vantajosos”. Uma definição actual de

alimentos funcionais do Centro dos Alimentos Funcionais (FFC) localizado em Dalas, nos Estados Unidos, vem contribuindo para a criação de novos produtos de alimentos funcionais, pois destaca a importância dos “compostos bioativos” nos alimentos funcionais, que são considerados a espinha dorsal dos mesmos. O FFC na sua 17ª conferência em conjunto com o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA) e Serviços de Pesquisa na Agricultura (ARS) define alimentos funcionais como: “*Alimentos naturais ou processados que contêm compostos biologicamente ativos conhecidos ou desconhecidos, alimentos esses que, em quantidades definidas, eficazes e não-tóxicas, fornecem uma comprovação clínica e documentada*”. O FFC busca padronizar a definição funcional dos alimentos para legitimar a ciência de alimentos funcionais (Martirosyan e Singh, 2015).

1.2. SUPLEMENTOS ALIMENTARES NO MUNDO

Nos últimos anos tem havido um aumento no consumo de suplementos alimentares no intuito de complementar e/ou suplementar o regime alimentar normal. Em Portugal define-se “suplementos alimentares” os géneros alimentícios que se destinam a complementar e ou suplementar o regime alimentar normal e que constituem fontes concentradas de determinadas substâncias nutrientes ou outras com efeito nutricional ou fisiológico, estemes ou combinadas, comercializadas sob a forma pré-embalada e doseada.

Os suplementos alimentares normalmente não exigem testes longos e caros, ou desenvolvimento extensivo para tratar de questões legítimas de saúde e são de venda livre, por isso podem estar nas prateleiras num prazo muito mais curto do que os medicamentos, que além dos protocolos envolvidos para a sua comercialização, são baseados em prescrição.

De acordo com o “*Consumer Survey on Dietary Supplements*” de 2016, financiado pelo Conselho de Nutrição Responsável (*Council for Responsible Nutrition*), 71% dos adultos dos Estados Unidos da América (EUA) (> 170 milhões) tomam suplementos alimentares, sendo que os cinco mais populares são as multivitaminas, a vitamina D, a vitamina C, o cálcio e as vitaminas do complexo B (<https://www.crnusa.org/resources/crn-2016-annual-survey-dietary-supplements>). Um outro relatório publicado em 2016 pela “*Grand View Research*” prevê que o mercado global atingirá US\$ 278 bilhões em 2024 (figura 1), com o setor de nutrição desportiva estimado em US\$ 37,16 bilhões (<http://www.grandviewresearch.com/press-release/global-dietary-supplements-market>).

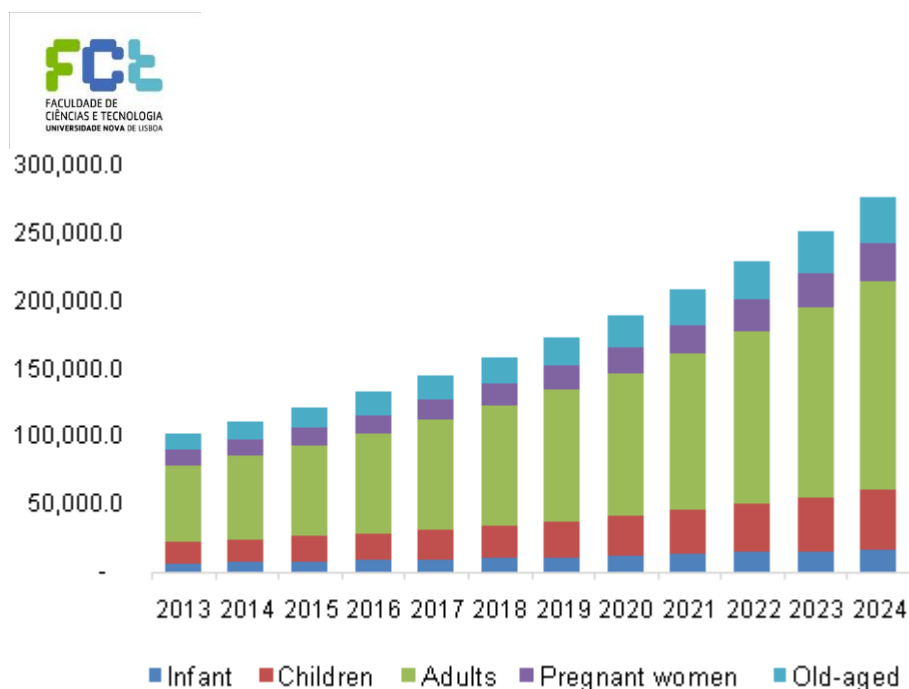


Figura 1 - Receita de mercado de suplementos dietéticos nos EUA, 2013 - 2024 (milhões de USD).

Fonte: Grand View Research Report, 2016 (<http://usanewsgroup.com/2017/08/09/respiratory-therapy-program-receives-distinguished-success-award>).

Na UE o mercado de suplementos alimentares foi avaliado em US\$ 31,7 bilhões em 2016. A disponibilidade de produtos e uma ampla base de consumidores-alvo estão aumentando o crescimento do mercado. Na figura 2 é apresentada a evolução do mercado de suplementos por função, na Alemanha até 2025. A partir de 2016, Itália, Alemanha e França estavam entre os principais mercados Europeus, com aproximadamente 40,0% de quota de mercado. No entanto, a Espanha e o Reino Unido testemunharam um enorme crescimento com um grande número de lançamentos de produtos nos últimos anos. Os adultos formam o maior grupo de consumidores sendo responsáveis por 39,8% da receita total em 2016. Há uma prevalência significativa de vários transtornos do estilo de vida nessa faixa etária, como hipertensão arterial, diabetes e obesidade, devido à qual eles precisam de suplementos. Além disso, o aumento do poder de compra de consumidores adultos em países europeus como o Reino Unido, Alemanha, Itália, França, Espanha e Rússia é projetado para alimentar o crescimento do mercado. O segmento infantil representa 7,5% no período de previsão. Já a população idosa foi o segundo maior segmento em 2016, o consumo de suplementos é alto nessa população devido a vários distúrbios relacionados à idade, como diabetes, doenças cardiovasculares, artrite, cancro e doença de “Parkinson”; além disso, esse grupo populacional é suscetível à desnutrição devido a distúrbios alimentares da idade (<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/europe-nutrition-supplements-market>).

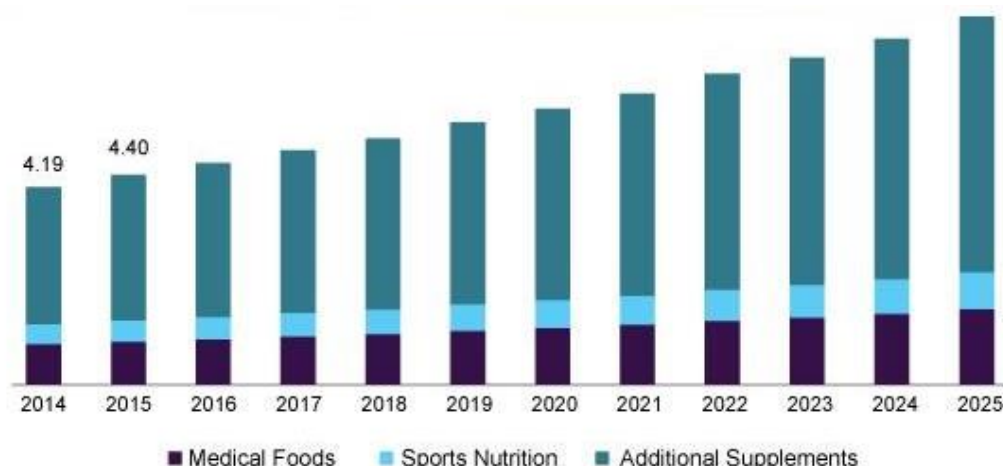


Figura 2 - Mercado alemão de nutrição e suplementos alimentares, por função, 2014-2025 (USD Biliões)

Fonte: <https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-dietary-supplements-market>

Em Portugal foram notificados 887 suplementos alimentares tendo sido analisados e agrupados consoante o ingrediente caracterizador (Plantas/extratos, Vitaminas/Minerais e Outros ingredientes), finalidade de uso (Metabolismo, Sistema Imunológico, Perda de Peso, Relaxar/Dormir, Osteoarticular, Circulação, Cérebro/Memória, Cabelo/Unhas, Sexuais, Sistema Hormonal, Não Especificado), grupo alvo (Lactentes, Crianças, Seniores e Categoria geral), conformidade legal e ingredientes fronteira. Verificou-se que a grande maioria dos suplementos alimentares notificados continha falta de informação, 46% não referia especificação de finalidade. Plantas/extratos (56%) e vitaminas/minerais (23%) são os ingredientes caracterizadores mais notificadas no mercado nacional (Gomes, 2014).

1.2.1.LEGISLAÇÃO DOS SUPLEMENTOS ALIMENTARES

Nos Estados Unidos da América o *Dietary Supplement Health and Education Act* (DSHEA), regulamenta e define como “suplemento alimentar”, um produto (exceto o tabaco) destinado a suplementar a dieta, que contém um ou mais ingredientes dietéticos, incluindo vitaminas, minerais, ervas, aminoácidos, extratos ou combinação de qualquer um dos ingredientes mencionados. Além disso, um suplemento dietético deve ser rotulado como um suplemento dietético e não deve ser utilizado como alimento convencional ou como um único item de uma refeição ou da dieta. No rótulo deve constar uma lista completa de ingredientes pelos seus nomes comuns ou usuais, em ordem decrescente de destaque, bem como informações de

segurança referentes às consequências que podem resultar da utilização do suplemento (Rehnquist, 2003).

Tais suplementos alimentares podem ser comercializados na forma de “dose”, como pílulas, comprimidos, cápsulas, líquidos em doses medidas, etc (Santos, 2017). Na tabela 1 e na figura 3 demonstram-se as principais diferenças entre “Suplemento Alimentar”, Decreto-Lei n.º 136/2003 de 28 de Junho (https://dre.pt/web/guest/legislacao-consolidada/-/lc/67553791/201704022143/exportPdf/normal/1/cacheLevelPage?_LegislacaoConsolidada_WAR_drefrontofficeportlet_rp=indice), “Género Alimentício”, Regulamento (CE) n.º 178/2002 (<https://www.eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:2002R0178:20080325:PT:PDF>) e “Medicamento” (<http://www.dgv.min-agricultura.pt/portal/page/portal/DGV/genericos>). A Autoridade Europeia para a Segurança dos Alimentos (EFSA) criada em Janeiro de 2002, é um organismo da União Europeia de regulação e aconselhamento científico independente sobre a segurança alimentar e dos riscos associados à cadeia alimentar. Em julho de 2007, foi implementado um regulamento sobre nutrição que dita alegações de saúde e precisão das informações de rotulagem, imposto a qualquer produto alimentar ou bebida destinada ao consumo humano que é comercializado na região (<http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/Europe-nutrition-supplements-market>).

Em Portugal, de acordo com o previsto no Decreto-Lei n.º 136/2003 de 28 de junho, alterado e republicado pelo Decreto-Lei n.º 118/2015 de 23 de junho, o fabricante ou o responsável pela colocação no mercado de suplementos alimentares, antes de iniciar a comercialização de um suplemento alimentar, tem de notificar a Direção Geral de Alimentação e Veterinária (DGVA) dessa comercialização, enviando-lhe o modelo de rótulo utilizado para esse produto. É proibida a comercialização de um Suplemento Alimentar que não cumpra o disposto no artigo 9º do DL 136/2003 e suas alterações (<http://www.asae.gov.pt/perguntas-frequentes1/suplementos-alimentares.aspx>). Em Portugal, para além da tutela da EFSA e da DGAV, existe ainda a fiscalização pela Autoridade de Segurança Alimentar e Económica (ASAE). Estas entidades contribuem para assegurar o cumprimento da legislação em vigor e para garantir a sua segurança alimentar e comercialização. Tendo em conta a dificuldade na definição de fronteiras entre suplementos alimentares e medicamentos, foi criado um grupo de trabalho, constituído por elementos da Autoridade Nacional do Medicamento e Produtos de Saúde (INFARMED),

Autoridade de Segurança Alimentar e Económica (ASAE) e Direção-Geral de Alimentação e Veterinária (DGAV), bem como por peritos da Faculdade de Farmácia da Universidade de Coimbra e do Instituto de Ciências Biomédicas Abel Salazar, do Porto. O grupo de trabalho elaborou o documento “Produtos-fronteira entre suplementos alimentares e medicamentos” (<http://www.infarmed.pt/documents/15786/17838/PRODUTOS+FRONTEIRA+SULEMENTOS+MEDICAMENTOS.pdf/d0cd8e0f-fad8-474b-85b4-b32c01fac5e9?version=1.0>), resumido na Tabela 1 e Figura 3.

Tabela 1 - Diferença entre Suplemento Alimentar e Género Alimentício

	SUPLEMENTO ALIMENTAR	GÉNERO ALIMENTÍCIO
FUNÇÃO	Complementar/suplementar uma alimentação normal	Alimentar/ Nutrir
APRESENTAÇÃO	Forma doseada: comprimidos, cápsulas, saquetas ou outras formas análogas às farmacológicas incluindo colheres-medida, copos doseadores.	Apresentação não relevante
UNIDADE DE MEDIDA	Unidade de medida de quantidade reduzida $\leq 25\text{g}$ ou 25ml , por toma	Concentração dos nutrientes não é relevante
TOMA DIÁRIA	Toma diária definida	Não há toma diária definida
NOTIFICAÇÃO PARA COMERCIALIZAÇÃO	Necessária notificação à DGAV	Não é necessária qualquer notificação

Fonte: (Santos, 2017)



Figura 3 - Diferença entre Suplemento Alimentar e Medicamento; Fonte: Santos (2017).

A Administração de Alimentos e Medicamentos (FDA), agência federal responsável pela proteção e promoção da saúde pública nos EUA, não examina um suplemento alimentar antes de entrar no mercado. A FDA tem permissão para restringir uma substância se ela representar um "risco significativo e irracional" sob as condições de uso no rótulo ou como comumente consumida (<https://www.quackwatch.org/02ConsumerProtection/dshea.html>).

Já na Comissão Europeia, através da EFSA, o objectivo das regras harmonizadas relativas aos suplementos alimentares na Directiva 2002/46/CE (<https://www.eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32002L0046&from=HU>) é proteger os consumidores contra os riscos potenciais para a saúde desses produtos e garantir que estes não recebam informações enganosas, assim a directiva estabelece uma lista harmonizada de vitaminas e minerais que podem ser adicionados para fins nutricionais em suplementos alimentares; além disso, medicamentos fitoterápicos tradicionais requerem autorização para comercialização (Santos, 2017).

1.2.2.SUPLEMENTOS ALIMENTARES: BENEFÍCIOS E RISCOS

As pessoas com maior probabilidade de terem algum benefício de um suplemento alimentar são aquelas que normalmente não consomem uma grande variedade de alimentos, muitas vezes por razões financeiras. Algumas populações específicas são comumente deficientes em certos nutrientes: mulheres grávidas (Zhang et al. 2017), idosos (Park et al. 2008; Ward, 2014); dietas restritivas (Craig, 2009; Vici et al. 2016), pessoas submetidas a cirurgias bariátricas (Guan et al. 2018), doença celíaca (Wierdsma et al. 2013), doença de Crohn (Filippi et al. 2006), anorexia nervosa (Marzola et al. 2013) e diabetes tipo 2 (Chaudhary et al. 2010).

Os resultados de metanálises concluíram que os suplementos alimentares dificilmente aumentam o tempo de vida das pessoas, bem como é improvável que a encurtem (Macpherson et al. 2013). Huang et al. (2006) também salientam que não existe suficiente evidência para demonstrar a presença ou ausência de benefícios, decorrentes do uso de suplementos multi-vitamínicos e minerais, que previnam o cancro e as doenças crónicas, embora alguns estudos apontem para possíveis benefícios da suplementação multi-vitamínica e mineral na prevenção do cancro (particularmente em homens), na prevenção ou retardamento das cataratas, assim como alguns aspetos da *performance* cognitiva (Ward, 2014). Os suplementos multi-

vitamínicos e minerais são geralmente bem tolerados e não parecem aumentar o risco de mortalidade, doença cerebrovascular ou insuficiência cardíaca.

Contudo, a ingestão em excesso de suplementos alimentares pode acarretar consequências graves. Por exemplo, observou-se que uma “*overdose*” de um suplemento articular promoveu intoxicação aguda por manganês enteral com insuficiência hepática (Murray et al. 2008). Um outro estudo realizado em ratos demonstrou que a suplementação de doses elevadas de zinco induziu deficiência de zinco no hipocampo indicando que o elemento, apesar de desempenhar um papel importante na aprendizagem e memória dependentes do hipocampo, pode ser prejudicial (Pennington et al. 1995).

Situação semelhante ocorre com a elevada ingestão de iodo, que pode causar alguns dos mesmos sintomas que a deficiência de iodo, incluindo bócio, níveis elevados da hormona estimulante da tiróide (TSH) e hipotireoidismo, porque o excesso de iodo em indivíduos suscetíveis inibe a síntese de hormonas da tiróide e aumenta a estimulação do TSH, que pode produzir bócio (Pennington, 1990; Institute of Medicine, 2001).

1.2.3.PRESENÇA DE METAIS PESADOS E COMPOSTOS ANTINUTRICIONAIS

Mesmo sabendo que os sistemas alimentares globais não estão a fornecer quantidades adequadas de nutrientes essenciais e outros fatores necessários para uma boa saúde e bem-estar das pessoas e que ao melhorar o conteúdo, especialmente de Fe, Zn, Mg e Se, iremos aumentar o valor nutricional dos alimentos, impõe-se reduzir o teor de metais pesados e compostos antinutricionais que limitam a biodisponibilidade mineral, melhorando assim a segurança alimentar (http://www.cost.eu/media/cost_stories/Healthy-Food-and-Feed).

A presença de metais pesados nos sistemas biológicos é quase universal, embora os efeitos toxicológicos dependam de factores inerentes ao próprio ser vivo, para além de factores externos relacionados com a exposição aos mesmos. Com o tempo, eles podem se acumular nos tecidos, resultando em dano ou redução da função nervosa e mental, além de danos dos órgãos vitais como fígado, coração, glândulas endócrinas e rins, levando a processos degenerativos físicos, musculares e neurológicos. Quando se tornam graves, os sintomas de intoxicação por metais pesados podem até mesmo imitar os sintomas associados à doença de

Alzheimer, à doença de Parkinson e à esclerose múltipla (<https://www.dartmouth.edu/~toxmetal/toxic-metals/metals-+primer.html>).

De acordo com Sears (2013), “*metais tóxicos como arsénio, cádmio, chumbo e mercúrio são onnipresentes, não têm papel benéfico na homeostase humana e contribuem para doenças crónicas não transmissíveis.*” Esses metais ficam no corpo, especialmente no tecido adiposo devido à sua lipossolubilidade. Esta é uma das razões pelas quais a perda de peso pode às vezes resultar em “desintoxicação” de metais pesados, pois as células adiposas diminuem, libertando estes metais que por sua vez entram na corrente sanguínea e provocam danos de maior ou menor gravidade

Neste contexto, observou-se que um quinto dos medicamentos ayurvédicos fabricados nos Estados Unidos da América e na Índia adquiridos pela Internet contêm chumbo, mercúrio ou arsénio (Saper et al. 2008). Num estudo clínico efetuado na Universidade da Califórnia em Davis- EUA, uma mulher de 54 anos com historial de dois anos de alopecia, perda de memória, erupção cutânea, fadiga, náuseas e vômitos, revelou elevados níveis de arsénio numa amostra de urina. Um histórico de exposição completo revelou que ela tomava suplementos de algas diariamente. Uma amostra dos suplementos continha 8,5 mg/kg de arsénio. Semanas após a interrupção dos suplementos, os sintomas desapareceram e os testes de despistagem de arsénio no sangue e urina revelaram-se negativos (Amster et al. 2007).

1.3. ALGAS COMO FONTES NUTRICIONAIS E FUNCIONAIS

Na procura por alimentos, parece provável que para adquirir um suprimento constante de nutrientes essenciais ao cérebro, ancestrais humanos teriam tido mais sucesso explorando recursos marinhos em terra (Cunnane e Crawford, 2014; Cornish et al. 2017). As razões do desenvolvimento e sofisticação cognitiva do cérebro dos humanos, que os diferencia dos seus parentes mais próximos, os chimpanzés, podem estar ligadas a elementos nutricionais do cérebro e suas fontes associadas às macroalgas; contudo, a biodisponibilidade e eficácia dos vários nutrientes e antioxidantes são fatores que exigem mais pesquisas (Wells et al. 2016), apesar de se saber que as algas produzidas em condições controladas podem oferecer oportunidades muito interessantes para satisfazer a saúde do cérebro e melhoria da saúde e bem-estar geral dos indivíduos (Cornish et al. 2017).

Segundo o Fórum Económico Mundial (WEF), “*Uma solução para a fome pode estar no fundo dos oceanos*”. Se tivermos que alimentar 9,8 biliões de pessoas até 2050, o oceano terá que desempenhar um papel importante para resolver o problema da fome, desnutrição, e também atender a procura por mais carne e peixe, que exigirá 60% mais alimentos até meados do século (<https://www.weforum.org/agenda/2017/12/why-algae-and-seaweed-could-be-part-of-solving-the-global-hunger-crisis>). A UE divulgou recentemente a importância do consumo de peixes e mariscos, mas também espécies que não são tão consumidas como as algas, uma vez que o consumo das espécies do topo da cadeia alimentar como atum e salmão não é sustentável (<https://www.weforum.org/agenda/2017/12/why-algae-and-seaweed-could-be-part-of-solving-the-global-hunger-crisis#>).

1.3.1. MERCADO MUNDIAL DOS ALIMENTOS À BASE DE ALGAS

As algas marinhas são consumidas globalmente pelos povos costeiros desde a pré-história e sobreviveram na culinária contemporânea, principalmente na Ásia (especialmente Japão, Coreia, China e Filipinas). Em 2012 o mercado mundial de suplementos à base de algas foi estimado em \$US 10 biliões (Mouritsen, 2012). A recente globalização de pratos que fazem uso de algas marinhas (por exemplo, Sushi) aumentou o seu consumo fora da Ásia.

Segundo investigadores Dinamarqueses (Cornish et al. 2015), as pessoas deveriam ingerir diariamente algas marinhas para tornar as suas refeições mais saudáveis, o que diminuiria o impacto da obesidade e as condições que resultam dela. “*Certas substâncias nas algas marinhas podem ser importantes para reduzir as doenças cardiovasculares*”, disse Ole G. Mouritsen um dos participantes do estudo publicado na “Phycologia. A incorporação de algas nas nossas dietas não deve ser deixada apenas para o consumidor, sugerindo que a indústria alimentar tem um grande papel a desempenhar em fazer das algas um ingrediente comum nos alimentos que compramos e consumimos todos os dias (Cornish et al. (2015). No estudo foram avaliados o perfil dietético de 35 espécies diferentes e além da riqueza em nutrientes as algas marinhas promovem o *umami*, geralmente considerado o quinto dos sabores básicos que os humanos podem distinguir, que contribui para a saciedade e ajuda a controlar a ingestão de alimentos.

Recentemente houve uma expansão na variedade de alimentos embalados à base de algas marinhas - há muitos petiscos secos à base de nori no mercado, usando algas torradas / tostadas juntamente com temperos, que são populares na Ásia há décadas e agora estão a ser utilizados na América do Norte como substitutos de batatas fritas, encontradas como ingrediente principal, tais como barras de cereais, granola, chips, bolachas e são ainda usadas como substituto do sal. Recentemente, um produto à base de algas Kelp foi adicionado a sopas para dar sabor e textura (Hafting et al. 2015).

Uma vez que a inovação em ingredientes alimentares é uma tendência atual, as algas incorporadas como valor agregado aos alimentos e bebidas marcam presença no mercado mundial, paralelamente ao desenvolvimento de técnicas de produção e transformação mais sustentáveis e eficientes. O crescimento do mercado mundial no uso de algas em alimentos e bebidas cresceu 147% no período entre 2011 e 2015, segundo a consultora “Mintel”, alimentos enriquecidos com algas também definem a tendência na UE (<http://www.mintel.com/press-centre/food-and-drink/seaweed-flavoured-food-and-drink-launches-increased-by-147-in-europe-between-2011-and-2015>). Ainda segundo o relatório da “*Transparency Market Research*” o mercado mundial de algas está a desenvolver-se a um ritmo gradual em todo o mundo esperando que se expanda a uma taxa média anual de 5,32% entre 2016 e 2024 (<https://www.transparencymarketresearch.com/algae-market.html>).

Na China, pelo menos há 2000 anos que as algas são usadas para usos medicinais e numa variedade de métodos culinários, assim como os vegetais são utilizados na dieta ocidental (crus, fritos, cozidos no vapor, cozidos, etc.). O cultivo de *Laminaria* e *Porphyra* prevalece na atividade industrial da China, onde são utilizadas mais espécies de algas marinhas do que qualquer outro lugar do mundo (Xia e Abbott, 1987).

O Japão tradicionalmente utiliza algas quase tanto quanto os chineses. Existem muitas semelhanças entre o Japão e a China nas espécies de algas utilizadas, cerca de 52 espécies (Arasaki e Arasaki, 1983). As principais diferenças entre o Japão e a China estão nos métodos de preparo. O consumo de algas marinhas no Japão é de 1,6 kg/ano de alga seca *per capita* (Fujiwara-Arasaki et al. 1984).

A Coreia tem a indústria de algas mais diversificada, a partir da produção de *Porphyra*, *Undaria*, *Hizikia*, *Laminaria*, *Sargassum*, *Enteromorpha* e *Codium* (Sohn, 1988), utilizando cerca de 40 espécies de algas marinhas como alimento.

Nos Açores, as algas marinhas são tradicionalmente consumidas de forma semelhante às ilhas havaianas, adicionadas aos pratos crus e cozidos de carne e peixe e usadas como tempero. O mercado local é fornecido com algas frescas de quatro espécies principais, tanto de origem selvagem (s) como cultivada (c): *Asparagopsis taxiformis* (s), *Codium reediae* (s), *Gracilariaria coronopifolia* (c) e *Gracilariaria parvispora* (c), (McDermid e Stuercke, 2003). Espécies consumidas incluem ainda os géneros *Fucus*, *Porphyra*, *Lourenzia* e *Osmundea*. Há também uma indústria baseada na colheita de *Pterocladia capillacea* e *Gelidium microdon* para extração de agar (Patarra et al. 2011).

1.3.2. PROPRIEDADES FUNCIONAIS DAS ALGAS MARINHAS

Para além dos valores nutricionais, as algas possuem uma vantagem face a outros produtos marinhos, a rara presença de compostos alergénicos - somente um exemplo de choque anafilático foi descrito após consumo de *ogo-nori* (Noguchi et al. 1994; Fleurence et al. 2012). Diversos estudos têm demonstrado que muitas doenças crónicas podem ser evitadas com a simples adição de algas marinhas na alimentação, isto porque o consumo desses vegetais auxilia na excreção de metais pesados, elementos radioativos e toxinas, além de controlar a obesidade (Plaza et al. 2008). As pesquisas têm demonstrado que as macroalgas apresentam uma grande quantidade de compostos bioativos, como carotenóides, ácidos gordos e fitoesteróides, e estas substâncias têm apresentado efeitos benéficos na saúde humana, sendo por isso cada vez mais comercializadas como “alimentos funcionais” ou “nutracêuticos”.

Investigações diversas demonstraram várias bioatividades, incluindo a antibacteriana (Nylund et al. 2010), anti-viral (Kim et al. 2011), apoptótica (Foley et al. 2011), anti-oxidante (Garcia-Casal et al. 2009), anti-inflamatória (Shin et al. 2006) e atividades anti-coagulantes (Lee et al. 2008), o que pode ser atribuído à elevada concentração de compostos bioativos, dentre eles a fucoxantina, taninos e outros metabolitos (Hosakawa et al. 2006).

O consumo de algas na alimentação humana pode ser realizado também por meio da introdução de compostos funcionais oriundos dos “vegetais marinhos”, como os extratos de ficoeritina (RPE) que são ricos em proteínas e servem como corante para alimentos. O processamento do extrato para produção do corante vem sendo realizado através da metodologia de ultrafiltração em membrana (Fleurence et al. 2012). As algas vermelhas possuem um alto nível de pigmento proteico conhecido como R-ficoeritina (RPE). A RPE é um marcador de mudança sazonal, indicando o conteúdo proteico naquela época, quanto maior a presença, mais proteína a alga apresenta. Este pigmento é bastante utilizado na Ásia como corante alimentar (Gallandirmouli et al. 1999; Denis et al. 2009). Apesar da longa utilização e do crescente consumo de algas marinhas, o desenvolvimento de produtos para alimentação humana ainda é muito limitado; as pesquisas ligadas a novos fármacos, cosméticos e aditivos alimentares (agar, carragenatos e alginatos), estão ainda à frente da indústria de alimentação.

1.3.3. ALGAS COMO FONTES NATURAIS DE MINERAIS

As algas marinhas são conhecidas por conterem substâncias de elevado valor nutricional e ricas em minerais importantes para as reações bioquímicas no corpo humano. Num estudo realizado em 2005 acerca dos elementos minerais das algas tropicais com origem na Indonésia (algas verdes, castanhas e vermelhas) concluiu-se que os minerais dominantes são o cálcio, o potássio e o sódio, para além de pequenas concentrações de ferro e zinco (Takeshi et al. 2005).

Comparativamente, nenhuma hortícola tem níveis tão elevados de minerais, metabolicamente necessários, como as algas. Dos 20-50% do seu peso seco em minerais destacam-se: potássio, sódio, cálcio, magnésio, zinco, cobre, enxofre, fósforo, vanádio, cobalto, manganês, selénio, bromo, iodo, arsénio, ferro e flúor. As algas castanhas, de grandes dimensões como a *Laminaria* spp (*Phaeophyta*) geralmente têm mais minerais por unidade de peso do que as algas vermelhas *Rhodophyta*.

Depressão, fadiga crónica, deficiências do sistema imunitário, falta de energia, são comumente consequências de uma carência de minerais no organismo. As algas cruas, cozidas ou hidratadas concentram os minerais principalmente na sua solução aquosa, disponíveis para pronta absorção intestinal - após o consumo, ex.: 3-5 gramas de algas, em peso seco, irão fornecer cerca de 150 microgramas de iodo, que corresponde à DDR (Dose Diária Recomendada) para o elemento (Pereira, 2017).

Apesar da importância nutricional, algumas espécies de algas marinhas podem conter grandes quantidades de arsénio como a *Kelp* e *hiijiki*, por exemplo. Os investigadores recomendam que as pessoas nunca comam algas marinhas recolhidas na orla costeira (Wells et al. 2016), dada a sua eficácia, particularmente das macroalgas, na absorção de metais pesados, razão pela qual elas são organismos sentinelas eficazes para a detecção de assinaturas antrópicas em águas costeiras (Mardsen e De Wreede, 2000).

Segundo a Comissão Europeia, os Europeus consomem cada vez mais algas na sua alimentação, por isso recomendou aos Estados Membros, em cooperação com os operadores das empresas do sector alimentar e dos alimentos para animais, que realizem durante 2018, 2019 e 2020 a monitorização da presença de arsénio, cádmio, iodo, chumbo e mercúrio em algas marinhas, halófitos e produtos à base de algas marinhas, a fim de permitir uma estimativa precisa da exposição, definindo teores máximos de exposição. Segundo a Recomendação 2018/464 da Comissão, de 19 de março de 2018 (<https://www.vlex.pt/vid/recomendacao-eu-2018-464-706281313>), os teores máximos de arsénio, cádmio e chumbo em vários géneros alimentícios são estabelecidos ao abrigo do

(CE) nº 1881/2006 da Comissão (<http://www.acopec.pt/noticias/1054-ue-estabelece-limites-maximos-de-residuos-de-metais-e-de-iodo-em-algas-marinhas.html>).

1.4. BIOACESSIBILIDADE E BIODISPONIBILIDADE

Os macronutrientes como o Ca, P, Na, K e Mg, são necessários em quantidades de 100 mg/dia ou mais na dieta, já os micronutrientes, ou elementos traço como o Cu, Zn, Fe, Se, são necessários em quantidades bem menores, normalmente inferiores a 15 mg/dia; mais recentemente fala-se em elementos ultra-traço como o F, Mo, V, Ni, Li, B e Br.

As investigações na área nutricional dedicam-se muito ao isolamento dos nutrientes presentes em alguns alimentos naturais como frutas, hortaliças, algas, cereais, etc. com o propósito de enriquecer os alimentos industrializados melhorando assim o seu valor nutricional (Fernandez-Garcia et al. 2009). Porém a quantidade total de um nutriente num alimento não distingue o real valor nutricional do mesmo, uma vez que a totalidade do nutriente muitas vezes não é

disponibilizada integralmente para ser absorvida pelo organismo na digestão, tornando-se disponível para absorção intestinal, fato esse que caracteriza a bioacessibilidade do nutriente alimentar e frequentemente é negligenciado. Já a biodisponibilidade, nutricionalmente falando, corresponde à fração da quantidade bioacessível de um alimento que é disponibilizada, ou seja, realmente absorvida para uso das funções fisiológicas, ou armazenamento (Fairweather-Tait et al. 1993). Conclui-se que apenas uma parte de todos os nutrientes de um determinado alimento é realmente utilizada pelo organismo. Fatores fisiológicos e/ou dietéticos podem interferir na absorção, transporte, utilização e armazenamento de minerais no organismo, promovendo o incremento da suscetibilidade à deficiência ou toxicidade (Bremner e Beattie, 1995). Vários estudos demonstraram os efeitos de frutooligossacarídeos, alguns aminoácidos, ácido ascórbico e beta-caroteno no aumento da biodisponibilidade mineral, já o ácido fítico, ácido oxálico e os taninos são fatores dietéticos inibidores da absorção intestinal de minerais (Brigide e Canniatti-Brazaca, 2006; Vitali et al. 2007).

Em face do aumento do consumo global de alimentos e suplementos à base de algas há que avaliar a extensão dos possíveis benefícios, bem como dos possíveis efeitos adversos, embora existe ainda um conhecimento limitado da composição nutricional das espécies de algas em função das regiões geográficas e estações do ano, que podem de algum modo alterar o seu valor nutricional. Além disso, como referido anteriormente, deve-se considerar a biodisponibilidade dos nutrientes para os seres humanos que envolve a preparação dos alimentos para além de fatores intrínsecos ao próprio indivíduo. Devem também ser consideradas as técnicas de colheitas e as condições de processamento e armazenamento que também podem influenciar o valor nutritivo dos alimentos e suplementos à base de algas (Wells et al. 2016).

1.5. BREVE CARACTERIZAÇÃO DO IODO, ARSÉNIO E CHUMBO

1.5.1. IODO

Como anteriormente referido, as algas podem acumular elementos não-essenciais ao metabolismo humano como o As e Pb, para além de conterem naturalmente grandes concentrações de Iodo. Neste contexto serão referidos apenas alguns aspectos relacionados com estes elementos salientando a importância ou os efeitos prejudiciais na nutrição humana.

O iodo é um nutriente vital para o organismo, responsável por regular a função da tiróide, apoiar um metabolismo saudável, ajudar no crescimento e desenvolvimento e prevenir certas doenças crónicas, como o cancro. Infelizmente algumas fontes sugerem que cerca de 50% ou mais da população adulta nos países desenvolvidos ocidentais são deficientes em iodo (Zimmermann, 2009). No ano de 2016 uma equipa de investigação da Faculdade de Medicina da Universidade do Porto, em Portugal, monitorizou cerca de duas mil crianças em 80 escolas e concluiu que mais de um terço das crianças do Grande Porto apresentavam carência de iodo (https://www.sigarra.up.pt/fmup/pt/noticias_geral.ver_noticia?p_nr=30134). A função da tiróide depende dos níveis considerados adequados de iodo, pelo que uma dieta pobre em alimentos ricos em iodo pode criar reações negativas como fadiga, ganho ou perda de peso, desequilíbrios hormonais e alterações de humor, por exemplo. Nos Estados Unidos da América, os teores do Consunho Dietético de Referência (DRI) para o iodo, foram desenvolvidos pelo Conselho de Alimentos e Nutrição do Instituto de Medicina das Academias Nacionais como um conjunto de valores usados para planear e avaliar a ingestão de nutrientes de pessoas saudáveis. De acordo com o USDA, a quantidade recomendada de iodo depende da idade e sexo (http://www.nal.usda.gov/sites/default/files/fnic_uploads/258-289_150.pdf):

- ✓ Nascimento a 6 meses: 110 microgramas/dia
- ✓ 7 a 12 meses: 130 microgramas/dia
- ✓ 1 a 8 anos: 90 microgramas/dia
- ✓ 9 a 13 anos: 120 microgramas/dia
- ✓ 14 anos e mais velhos: 150 microgramas/dia
- ✓ Mulheres grávidas: 220 microgramas/dia
- ✓ Aleitamento materno: 290 microgramas/dia

Na UE o “Comité Científico da Alimentação Humana” de 2006 determinou como limite máximo para o consumo de iodo 600 µg/dia para adultos e de 200 µg/dia para crianças de 1 a 3 anos. A ingestão de produtos secos a partir de algas ricas em iodo pode conduzir a consumos de iodo perigosamente excessivos se esses produtos contiverem mais de 20 mg de iodo/kg de matéria seca e a população exposta viver numa zona de carência de iodo endémica (<https://www.aope.pt/noticias/1054-ue-estabelece-limites-maximos-de-residuos-de-metais-e-de-iodo-em-algas-marinhas.html>).

1.5.2.ARSÉNIO

O arsénio é um elemento químico presente no meio ambiente com origem em fontes naturais e antropogénicas, onde se inclui a erosão de rochas contendo arsénio, erupções vulcânicas, contaminação de arsénio por mineração e fundição de minérios e uso prévio ou atual de pesticidas (<https://www.fda.gov/Food/FoodborneIllnessContaminants/Metals/ucm280202.htm>).

Existem dois tipos de compostos de arsénio, o orgânico e o inorgânico. A distinção indica simplesmente que um átomo de carbono é parte da ligação de arsénio (orgânico) enquanto a ausência desse átomo é característica do As inorgânico. As principais fontes de ingestão do As orgânico incluem peixes, crustáceos e outros alimentos de origem marinha em geral. O arsénio inorgânico tem origem em particular, em alimentos com origem terrestre e permanece associado a problemas de saúde a longo prazo, incluindo o cancro. Assume-se que a proporção de arsénio inorgânico em alimentos, excepto alimentos de origem marinha, varia entre 50% a 100% do total de arsénio, considerando-se que 70% reflete a média geral e a percentagem a ter em conta na diferenciação entre os dois compostos. (<http://www.fda.gov/Food/FoodborneIllnessContaminants/Metals/ucm280202.htm>).

Além de causar doenças cardíacas, a exposição prolongada ao arsénio inorgânico demonstrou causar cancro de pele, bexiga, rim, fígado, pulmão e próstata (<https://toxtown.nlm.nih.gov/chemicals-and-contaminants/arsenic>). A Organização Mundial de Saúde (WHO) alerta que tal envenenamento pode *“ocorrer após uma exposição mínima de aproximadamente cinco anos e pode ser um precursor do cancro de pele”*. A Agência Internacional de Pesquisa sobre o Cancro (IARC) classificou os compostos de arsénio e o arsénio como agentes carcinogénicos (<http://www.ntp.niehs.nih.gov/annualreport/2015/glance/roc/>).

Na União Europeia, não estão estabelecidos teores máximos de arsénio em géneros alimentícios, embora o Regulamento (CE) N° 1831/2003 (<https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:364:0005:0024:PT:PDF>) estabeleça os teores máximos de certos contaminantes presentes nos géneros alimentícios para o caso do chumbo, cádmio, mercúrio e estanho. Contudo, a EFSA identifica valores do arsénio inorgânico (o mais tóxico) para peixes e outros alimentos de origem marinha de 0,03 e 0,1 mg/kg, respetivamente, como teores realistas para cálculo da exposição humana através da dieta, embora saliente que o elevado consumo de produtos com base em algas pode aumentar a

exposição ao arsénio inorgânico para valores de 4 µg/kg de peso corporal por dia (EFSA, 2009). Já a Agência Europeia do Medicamento (EMA) estabelece uma Exposição Diária Permitida (PDE) de 15 µg/dia(https://www.ema.europa.eu/docs/en_GB/document_library/Scientific_guideline/2015/01/WC500180284.pdf).

1.5.3.CHUMBO

O chumbo é um elemento relativamente menor da crosta terrestre, mas amplamente distribuído em baixas concentrações em rochas sedimentares e solos não contaminados. O teor médio de chumbo no solo é de cerca de 10 mg/kg; Estima-se que os níveis de chumbo nas águas doces e nos sedimentos de água doce sejam inferiores a 3 µg/l e 40 µg/g, respectivamente. O chumbo é vulgarmente encontrado em tecidos de plantas aquáticas (Vymazal, 1990).

A ingestão de chumbo nos seres humanos está na maioria dos casos ligada à alimentação. A deficiência na dieta de proteínas, cálcio, ferro e fósforo, aumenta a absorção do chumbo. A ingestão diária de um adulto é em média entre 0,1 a 2 mg de chumbo, sendo que somente cerca de 10% é absorvido pelo organismo. Entretanto, esse percentual pode aumentar muito nas crianças chegando até cerca de 40% (Bruening, 1999), principalmente se houver prevalência de açúcares e carência de cálcio, ferro e fósforo na dieta. O chumbo promove danos no cérebro e no sistema nervoso em geral, para além de danos no sangue, rins, sistemas digestivo e reprodutor, de forma especial em crianças devido à sua maior vulnerabilidade (Pagliuca et al. 1990; Moreira e Moreira, 2004; Omaye, 2004).

A Agência Internacional de Pesquisa sobre o Cancro IARC classifica os compostos inorgânicos de chumbo como potenciais cancerígenos para o ser humano (<https://ntp.niehs.nih.gov/annualreport/2015/glance/roc/>). Atualmente na UE os teores máximos de chumbo em algas marinhas estão estabelecidos ao abrigo do Regulamento (CE) nº 1881/2006, para os suplementos alimentares (3 mg/Kg, peso fresco) e para algas (0,10 mg/Kg, peso fresco). Já a Agência Europeia do Medicamento (EMA) estabelece uma PDE de 5 µg/dia (http://www.ema.europa.eu/docs/en_GB/document_library/Scientific_guideline/2015/01/WC500180284.pdf).

1.6. OBJETIVOS DESTE TRABALHO

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi o de analisar a composição mineral de alguns alimentos e suplementos alimentares com origem maioritária em algas e de um fungo, de venda livre no mercado Português, através da fluorescência de raios-X. Para tal, selecionou-se amostras de algas de diferentes origens, qualidades e fornecedores, com o propósito de se obter dados comparativos e diferenciadores de cada tipo de produto. Finalmente, discutiu-se os resultados com o intuito de avaliar a qualidade e a segurança dos alimentos e suplementos, principalmente à base de algas, que hoje em dia estão à venda em Portugal.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo, efetuado através da espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF) em um aparelho de geometria triaxial, um método de determinação rápida e não destrutiva, investigamos a presença de macro e microelementos dominantes e contaminantes em suplementos alimentares a base de algas. As amostras utilizadas neste projeto foram em parte fornecidas por uma empresa de suplementos alimentares bem posicionada no mercado português e outras adquiridas em ervanárias e super-mercados em Portugal.

2.1. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

2.1.1. KELP (*FUCUS VESICULOSUS*)

2.1.1.1. NORMAS DGAV* E INFORMAÇÃO DOS FORNECEDORES

Descrição: É uma alga encontrada comumente nas costas do Mar do Norte, no Mar Báltico ocidental e nos oceanos Atlântico e Pacífico. As frondes de *F. vesiculosus* (Bodelha) crescem até 90 centímetros de comprimento e 2,5 centímetros de largura e possuem uma nervura central proeminente por toda parte.

Categoria Especificada de Alimentos: Alimentos, incluindo os suplementos alimentares, tal como definidos na Diretiva 2002/46/CE (<https://www.eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32002L0046&from=HU>) para a população em geral

Níveis Máximos: 250 mg/dia

Requisitos específicos de rotulagem adicionais: A designação do novo alimento a utilizar na rotulagem dos géneros alimentícios que o contenham deve ser “extrato de fucoidano da alga *Fucus vesiculosus*”

Definição Metais Pesados: Arsénio (inorgânico): < 1,0 ppm; Cádmio: < 3,0 ppm; Chumbo: < 2,0 ppm; Mercúrio: < 1,0 ppm

Fonte: Regulamento (EU)2017/2470 (<https://www.eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32017R2470&from=EN>)

***Normas DGAV** (<http://www.dgv.min-agricultura.pt/portal/page/portal/DGV/genericos?actualmenu=3665921&generico=3669837&cboui=3669837>)

Tabela 2- Informação fornecedores Kelp

Fornecedor	Ingredientes	Alegações de Saúde/Usos	Dose Diária Recomendada Fornecedor (DDRF)	Contra-Indicações
“Biossamara” 3 amostras: 1)Tipo: Biológica Origem:n.d. Lote:BL11.06 2)Origem:Canadá Lote:048200517HAFFG 3)Origem:Irlanda Lote: n.d.	Iodo, Cálcio, Magnésio, Ferro, Manganês, Potássio, Sódio, Zinco, Enxofre e Cobre	Fonte natural de Iodo e Cálcio; Tiróide e peso saudável.	Adulto: 0,7g/pó Crianças:0,35g/pó Grávidas:0,93g/pó Lactantes:1,33g/pó	Cancro Tiróide; Quem já suplementa Iodo na dieta;
“Celeiro” (marca Solgar) 1 amostra. Origem:Atlântico Norte Lote:69457-06	Por comprimido: 143 mg algas desidratadas; 200 µg Iodo (133% do VRN)	Fonte natural de Iodo. Contribui para o normal metabolismo produtor de energia	1 comprimido	Portadores de hipertireoidismo

2.1.1.2..EVIDÊNCIAS NUTRICIONAIS

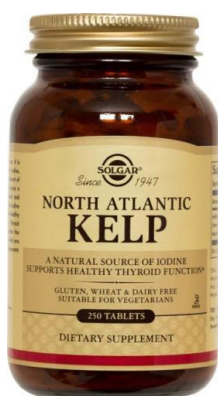


Figura 4- Suplemento Kelp
Fonte: <http://Amazon.com>

Fucus vesiculosus é uma alga castanha, rica em iodo que atua no metabolismo de lípidos e saúde da tiróide. Esta alga sintetiza várias moléculas bioativas, sendo uma delas um polissacarídeo sulfatado conhecido como fucoidano, com atividade antiadipogénica e lipolítica (Oliveira et al. 2018). O ácido algínico presente sobretudo em algas castanhas é usado como excipiente de cosméticos e medicamentos, facilita a cicatrização, agente de neutralização de certos metais pesados ou radioactivos em casos de intoxicação e imobilização em pequenas esferas de enzimas e microorganismos (criopreservação) e células (Pereira, 2014).

2.1.2.CLORELA (*CHLORELLA PYRENOIDOSA*)

2.1.2.1.NORMAS DGAV* E INFORMAÇÃO DOS FORNECEDORES

Descrição: Esta alga Chlorophyta é cultivada no Japão, China e Taiwan, desde 1955. A composição é bastante semelhante às outras macroalgas. É uma alga verde de água doce, unicelular, rica em nutrientes.

Categoria Especificada de Alimentos: Este produto foi encontrado no mercado como alimento e como produto de alimentação e era consumido em grau específico antes de 15 de maio de 1997. Assim, seu acesso ao mercado não está em conformidade com o Regulamento de Novos Alimentos (EC) N° 258/97.

Níveis Máximos: Não especificado

Requisitos específicos de rotulagem adicionais: Não especificado

Definição Metais Pesados: Não especificado

Fonte: Regulamento (EU)2017/2470

*Normas DGAV (<http://www.dgv.min-agricultura.pt/portal/page/portal/DGV/genericos?actualmenu=3665921&generico=3669837&cboui=3669837>)

Tabela 3- Informação fornecedor Clorela

Fornecedor	Ingredientes	Alegações de Saúde/Usos	Dose Diária Recomendada Fornecedor (DDRF)	Contra-Indicações
“Biossamara” Origem: n.d. Lote:OCHOF170530	Macro-minerais, principalmente Ferro e Potássio, micro-nutrientes, vitaminas, ac.gordos essenciais, RNA e DNA, clorofila	60% Proteína alta qualidade. Fortalece sist. imunitário, funcionamento cérebro e fígado, desintoxica e regenera corpo	7g/pó ou Adulto:10-24 comprimidos (0,4g) Crianças:5-10 comprimidos (0,4g)	Não consta;

2.1.2.2.EVIDÊNCIAS NUTRICIONAIS



Figura 5- Suplemento Clorela
Fonte: <http://Amazon.com>

Chlorella pyrenoidosa, alga unicelular de água doce, atua no fortalecimento do organismo, eliminação da acidez sanguínea. A elevada concentração em clorofila possui capacidade desintoxicante e auxilia no sistema digestivo e no controle da obesidade. O cálcio auxilia no tratamento de fraturas, enfraquecimento ósseo e osteoporose. O alto teor em fósforo proporciona uma maior atividade cerebral. Também tem demonstrado excelentes resultados no combate à hipertensão e na redução dos níveis de colesterol e triglicéridos. É também um estimulante do sistema imunitário, na convalescência de enfermidades e como prevenção das mesmas. O uso da Clorela durante a gestação e ou lactação é recomendado, para prevenir anemia (Teske and Trentini, 1997). O potencial da Clorela para aliviar os

sintomas, melhorar a qualidade de vida e normalizar as funções do corpo em pacientes com fibromialgia, hipertensão ou colite ulcerativa sugere que ensaios clínicos maiores e mais abrangentes são necessários (Merchant and Andre, 2001).

2.1.3.ESPIRULINA (*ARTHROSPIRA PLATENSIS*)

2.1.3.1.NORMAS DGAV* E INFORMAÇÃO DOS FORNECEDORES

Descrição: Espirulina ou Spirulina (nome comum) é uma microalga azul-verde (Cianobactéria) que pertence à Família Lichinaceae. O nome tem origem no latim que significa espiral e sua aparência assemelha-se ao fio fino entrelaçado.

Categoria Especificada de Alimentos: Este produto foi encontrado no mercado como alimento e como produto de alimentação e era consumido em grau específico antes de 15 de maio de 1997. Assim, seu acesso ao mercado não está em conformidade com o Regulamento de Novos Alimentos (EC) N° 258/97 (<https://www.eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32015R2283&from=en>).

Níveis Máximos: Não especificado

Requisitos específicos de rotulagem adicionais: Não especificado

Definição Metais Pesados: Não especificado

Fonte: Regulamento (EU)2017/2470

*Normas DGAV (<http://www.dgv.min->

agricultura.pt/portal/page/portal/DGV/genericos?actualmenu=3665921&generico=3669837&cboui=3669837)

Tabela 4- Informação fornecedor Espirulina

Fornecedor	Ingredientes	Alegações de Saúde/Usos	Dose Diária Recomendada Fornecedor (DDRF)	Contra-Indicações
“Biossamara” Origem:n.d. Lote: 13M709	Macro-minerais, micro-nutrientes, vitaminas, ácidos gordos essenciais, RNA e DNA, clorofila	65-70% Proteína elevada qualidade. Fortalece sist. imunitário, equilíbrio cérebro,acção anti-inflamatória, saúde do sangue	7g/pó ou Adulto:10-24 comprimidos Crianças: 5-10 comprimidos	Não consta;

2.1.3.2.EVIDÊNCIAS NUTRICIONAIS



Figura 6- Suplemento Auricularia
Fonte: <http://Amazon.com>

Arthrospira platensis é uma cianobactéria rica em proteínas, carboidratos, lípidos, minerais (Ca, Mg, Fe, P, K e I), betacaroteno, vitamina E e vitaminas do complexo B.

A ação da Spirulina é comprovada a nível experimental *in vivo* e *in vitro*, através da inibição da replicação de alguns vírus, na ação citostática e citotóxica no tratamento de cancro, na diminuição dos lípidos e da glicose no sangue e da pressão sanguínea, na redução de peso em obesos, no aumento da população de microrganismos da flora intestinal, na melhoria da resposta imunológica, na proteção renal contra metais pesados e fármacos, além de apresentar atividade rádio-protetora e de ser eficiente na absorção de minerais. Possui alto índice de digestibilidade com uma absorção de 85% (Teske and Trentini, 1997; Batistuzzo et al. 2006; Ambrosi et al. 2008).

2.1.4. NORI (*ULVA* spp; *PORPHYRA* spp)

2.1.4.1. NORMAS DGAV* E INFORMAÇÃO DOS FORNECEDORES

Descrição: *Ulva* spp: É uma fina alga verde plana amplamente distribuída ao longo das costas dos oceanos do mundo, conhecida como Alface-mar (PT); *Porphyra* spp: Algas vermelhas cultivadas no Japão - Nori (PT).

Categoria Especificada de Alimentos: Este produto foi encontrado no mercado como alimento e como produto de alimentação e era consumido em grau específico antes de 15 de maio de 1997. Assim, seu acesso ao mercado não está em conformidade com o Regulamento de Novos Alimentos (EC) N° 258/97. .

Níveis Máximos: Não especificado

Requisitos específicos de rotulagem adicionais: Não especificado

Definição Metais Pesados: Não especificado

Fonte: Regulamento (EU)2017/2470

*Normas DGAV (<http://www.dgv.min-agricultura.pt/portal/page/portal/DGV/genericos?actualmenu=3665921&generico=3669837&cboui=3669837>)

Tabela 5- Informação fornecedores Nori

Fornecedor	Ingredientes/100g	Alegações de Saúde/Usos	Dose Diária Recomendada Fornecedor (DDRF)	Contra-Indicações
“BLUE GRAGON” Origem: Coreia Sul Lote: JS0498H01	Gorduras <0,1g Gorduras saturadas <0,1g Hidratos de Carbono 41g Açúcar 6,2g Proteína 46,1g Sal 1,5g	Alga Marinha Tostada para Sushi (100%)	(Embalagem: 11g, 5 folhas) Não consta DDRF	Alergénios: Pode conter sésamo
“ENSO” Origem: China Lote: 8858960303134	Gorduras 3,6g Gorduras saturadas 1,4g Hidratos de Carbono 28,6g Açúcar 0g Fibras 28,6g Proteínas 57,1g	Alga Marinha Tostada para Sushi (100%)	(Embalagem: 11g, 4 folhas) Não consta DDRF	Não consta

	Sal 1,0g Sódio 393mg			
“CLEARSPRING” Origem: Japão Lote: CS5460415	Gorduras 2,3g Gorduras saturadas 1,0g Hidratos de Carbono 7,3g Açúcar 0,4g Fibras 41g Proteínas 17g Sal 6,9g	Alga Marinha verde seca em flocos: sabor semelhante a ervas. Polvilhar massas, arroz, sopas, saladas, e molhos.	(Embalagem: 20g) Não consta DDRF	Alergénios: vestígios de peixes, moluscos e/ou crustáceos

2.1.4.2.EVIDÊNCIAS NUTRICIONAIS



Figura 7- Sushi Nori. Fonte: [http:// google.com](http://google.com)

Porphyra spp possuem valores elevados de proteínas (30 – 50% do peso seco). Por 100 gramas, as algas nori fornecem em média 34 gramas de proteína vegetal, 32 g de fibra, 30 g de hidratos de carbono e não atingem 1 grama de gordura. Em relação aos micronutrientes: 300 mg de magnésio, 280 mg de cálcio, 210 mg de vitamina C, 25 mg de vitamina A (carotenos), 11 mg de ferro, 6 mg de iodo, 4,5mg de vitamina E, 2,5 mg de potássio e

pequenas quantidades de vitaminas do grupo B (B1, B2, B3, B6, B9 e B12) e vitamina K. Na gastronomia, são bastante utilizadas na produção de “sushi”, podem ser consumidas fritas, usadas como flavorizantes em sopas e *snacks*. Associada a pimenta adquire excelente sabor, além disso, ainda é aplicada na produção de patês (McHugh, 2003). Revelam também actividade antitumoral através dos fucanos e porfiranos - polissacarídeos extraídos da *Porphyra* (Pereira, 2014).

2.1.5. WAKAME (*UNDARIA PINNATIFIDA*)

2.1.5.1. NORMAS DGAV* E INFORMAÇÃO DOS FORNECEDORES

Descrição: Alga Wakame (PT). Alga castanha nativa do Japão, Coreia e partes da China.

Categoria Especificada de Alimentos: Alimentos, incluindo os suplementos alimentares, tal como definidos na Diretiva 2002/46/CE para a população em geral.

Níveis Máximos: 250 mg/dia

Requisitos específicos de rotulagem adicionais: A designação do novo alimento a utilizar na rotulagem dos géneros alimentícios que o contenham deve ser «extrato de fucoidano da alga *Undaria pinnatifida*.

Definição Metais Pesados: Arsénio (inorgânico): < 1,0 ppm Cádmio: < 3,0 ppm Chumbo: < 2,0 ppm Mercúrio: < 1,0 ppm

Fonte: Regulamento (EU)2017/2470

*Normas DGAV (<http://www.dgv.min-agricultura.pt/portal/page/portal/DGV/genericos?actualmenu=3665921&generico=3669837&cboui=3669837>)

Tabela 6- Informação fornecedor Wakame

Fornecedor	Ingredientes	Alegações de Saúde/Usos	Dose Diária Recomendada Fornecedor (DDRF)	Contra-Indicações
“Pró-Vida” Origem: Japão Lote: 20200205	Gorduras 1,7g Gorduras saturadas 0,5g Hidratos de Carbono 39,7g Açúcar 0,2g Fibras 0,9g Proteínas 14,1g Sal 15,7g	Alga Marinha Tostada 100%) Demolhar por 15-20min. Usar a água da demolha. Sabor suave. Uso mais comum em sopas (miso)	(Embalagem: 50g) Não consta DDRF	Não consta;

2.1.5.2.EVIDÊNCIAS NUTRICIONAIS



Figura 8- Alga Wakame seca. Fonte: <http://googe.com>

Undaria pinnatifida são algas castanhas com ciclo de vida anual cultivadas principalmente pela Coreia. Apresentam elevado teor de fibras, baixo conteúdo de lípidos e elevado teor de vitamina B. São muito utilizadas para aromatizar ostras e apresentam um sabor excelente quando misturadas com produtos marinados e água de coco (McHugh, 2003). Prabhasankar et al. (2009) desenvolveram um macarrão à base de Wakame, visando incrementar as qualidades nutricionais

das macroalgas na alimentação humana. Eles misturaram o Wakame seco em diferentes concentrações durante a produção do macarrão e avaliaram algumas qualidades nutricionais e sensoriais, observaram que o teor proteico e de fibras aumentaram na concentração de 20% e a qualidade sensorial na concentração de 10%.

2.1.6.ARAPE (*EISENIA BISYCLIS*)

2.1.6.1.NORMAS DGAV* E INFORMAÇÃO DOS FORNECEDORES

Descrição: Algas castanhas pertencentes à família Alariaceae. É cultivado no Japão.

Categoria Especificada de Alimentos: Este produto foi encontrado no mercado como alimento e como produto de alimentação e era consumido em grau específico antes de 15 de maio de 1997. Assim, seu acesso ao mercado não está em conformidade com o Regulamento de Novos Alimentos (EC) N° 258/97.

Níveis Máximos: Não especificado

Requisitos específicos de rotulagem adicionais: Não especificado

Definição Metais Pesados: Não especificado

Fonte: Regulamento (EU)2017/2470

*Normas DGAV (<http://www.dgv.min-agricultura.pt/portal/page/portal/DGV/genericos?actualmenu=3665921&generico=3669837&cboui=3669837>)

Tabela 7- Informação fornecedor Arame

Fornecedor	Ingredientes	Alegações de Saúde/Usos	Dose Diária Recomendada Fornecedor (DDRF)	Contra-Indicações
“Pró-Vida” Origem: Japão Lote: 20191011	Gorduras 1,8g Gorduras saturadas 0,74g Hidratos de Carbono 0,5g Açúcar <0,2g Fibras 72,6g Proteínas 9,5g Sal 3,1g	Alga marinha tostada (100%) Alto teor em Fibras. Fonte de Proteína. Sabor suave e neutro. Demolhar por 5min. Usar com legumes, tofu, seitan, lentilhas.	(Embalagem:50g) Não consta DDRF	Não consta;

2.1.6.2.EVIDÊNCIAS NUTRICIONAIS



Figura 9- Alga Arame. Fonte: <http://google.com>

Eisenia bicyclis são algas marinhas castanhas de porte pequeno, nativas das águas temperadas do Pacífico, especialmente da costa Japonesa. Na culinária é consumida em saladas, com outras algas, em pratos de massa, em salteados juntamente com cebola, abóbora e cenoura ou em sopas. Apresentam um sabor suave, meio doce e uma textura firme. Contém elevado número de vitaminas e minerais, tais como, vitamina A, ferro, magnésio, iodo e cálcio. Um estudo revelou que estas algas protegem a morte das células ganglionares da

retina, causada pelo *stress* oxidativo (Kim et al. 2012). Num outro estudo observou-se que os compostos dieckol e florofucofuroeckol-A extraídos da alga *Eisenia bicyclis* podem ser utilizados como fontes naturais para potencial aplicação de antioxidantes na indústria de alimentos e fármacos para além de doenças associadas a danos oxidativos (Kwon et al. 2013).

Ainda recentemente Irfan et al. (2018) mostraram que as *Eisenia bicyclis* modulam a função plaquetária e inibem a formação de trombos pela via de sinalização do receptor P2Y12 que é afetada.

2.1.7. ESPARGUETE DO MAR (*HIMANTHALIA ELONGATA*)

2.1.7.1. NORMAS DGAV* E INFORMAÇÃO DOS FORNECEDORES

Descrição: Espagete do mar (PT). Alga castanha comum encontrada no Mar Báltico, no Mar do Norte e no nordeste do Oceano Atlântico constituída por uma pequena estrutura basal perene, em forma de disco, com 2 - 3 cm de largura. Na primavera desenvolvem-se a partir dele um talo estreito e comprido que dá o nome comercial a esta alga, chegando a medir até 3 m de comprimento.

Categoria Especificada de Alimentos: Este produto foi encontrado no mercado como alimento e como produto de alimentação e era consumido em grau específico antes de 15 de maio de 1997. Assim, seu acesso ao mercado não está em conformidade com o Regulamento de Novos Alimentos (EC) N° 258/97.

Níveis Máximos: Não especificado.

Requisitos específicos de rotulagem adicionais: Não especificado

Definição Metais Pesados: Não especificado

Fonte: Regulamento (EU)2017/2470

*Normas DGAV (<http://www.dgv.min-agricultura.pt/portal/page/portal/DGV/genericos?actualmenu=3665921&generico=3669837&cboui=3669837>)

Tabela 8- Informação fornecedor Esparguete do Mar

Fornecedor	Ingredientes	Alegações de Saúde/Usos	Dose Diária Recomendada Fornecedor (DDRF)	Contra-Indicações
“Algamar” Origem:Espanha/ França Lote:17523-1871	Gorduras 1,4g Gorduras saturadas 0,6g Hidratos de Carbono 26,5g Açúcar <0,5g Fibras 34,6g Proteínas 8,5g	Alga atlântica seca a temp <42°C Alto teor em Fibras. Fonte de Proteína.	(Embalagem:100g) 20 porções de 5g	Alergénicos: Vestígios de crustáceos

	Sal 4,3g	Cozinhar 20-30 min em guisados, refogados e arroz integral.		
--	----------	---	--	--

2.1.7.2.EVIDÊNCIAS NUTRICIONAIS



Figura 10- Esparguete do Mar. Fonte: <http://google.com>

Himanthalia elongata ou Esparguete do Mar é uma alga castanha, chegando a medir até 3m, apresenta essa denominação devido a sua forma alongada semelhante a um espaguete. De fácil recolha nas zonas costeiras, é possível encontrá-la desde o Atlântico Norte até às costas Ibéricas e ao Canal da Mancha. Possui textura forte e após cozimento fica mais suave.

É muito consumida com feijão francês, massas, saladas, patês, aperitivos e pode ser cristalizada em açúcar e usada em produtos doces, como bolos e chocolates. Rica em iodo, vitamina C, ferro, potássio e fósforo (Marfaing, 2012).

2.1.8.HIJIKI (*HIZIKIA FUSIFORMIS*)

2.1.8.1.NORMAS DGAV* E INFORMAÇÃO DOS FORNECEDORES

Descrição: Alga HIJIKI (PT). Algas castanhas que crescem nos mares árticos atuais da costa leste do Japão.

Categoria Especificada de Alimentos: Este produto foi encontrado no mercado como alimento e como produto de alimentação e era consumido em grau específico antes de 15 de maio de 1997. Assim, seu acesso ao mercado não está em conformidade com o Regulamento de Novos Alimentos (EC) N° 258/97.

Níveis Máximos: Não especificado

Requisitos específicos de rotulagem adicionais: Não especificado

Definição Metais Pesados: Não especificado

Fonte: Regulamento (EU)2017/2470

*Normas DGAV (<http://www.dgv.min-agricultura.pt/portal/page/portal/DGV/genericos?actualmenu=3665921&generico=3669837&cboui=3669837>)

Tabela 9- Informação fornecedor Hijiki

Fornecedor	Ingredientes	Alegações de Saúde/Usos	Dose Diária Recomendada Fornecedor (DDRF)	Contra-Indicações
“Pró-Vida” Origem: Japão Lote: 20200718	Alga seca naturalmente Gorduras 2,0g Gorduras saturadas 0,8g Hidratos de Carbono <0,2g Açúcar <0,2g Fibras 67,0g Proteínas 8,3g Sal 7,0g	Alto teor em Fibras. Demolhar por 15-20min. Usar a água da demolha com vegetais, alho francês, cebolas, cenouras, abóbora, tofu ou tempeh.	(Embalagem: 50g) Não consta DDRF	Não consta

2.1.8.2. EVIDÊNCIAS NUTRICIONAIS



Figura 11- Alga Hijiki. .Fonte: <http://google.com>

Hizikia fusiformis, alga amplamente encontrada e recolhida no Japão, e largamente cultivada na República da Coreia. O teor de proteína, lípidos, hidratos de carbono e vitaminas são semelhantes ao do Kombu, contudo algumas vitaminas são destruídas durante o processo de secagem. O conteúdo de ferro, cobre e manganês são relativamente altos, sendo maior do que aqueles encontrados no Kombu (McHugh, 2003). O consumo da *Hizikia* é feito a

partir da desidratação da alga ao sol, contudo, apresenta um sabor adstringente, principalmente devido aos taninos; para retirada deste composto a *Hizikia* é imersa em água por 45 horas juntamente com outra alga castanha, posteriormente, é retirada da imersão e seca ao sol. Este produto final é chamado de *hoshi hiziki* e é comercializado seco em sacos escuros. É degustado frito juntamente com feijão e/ou tofu, pode também ser acrescentado a vegetais (McHugh, 2003).

2.1.9. AGAR AGAR (*GRACILARIA VERRUCOSA*)

2.1.9.1. NORMAS DGAV* E INFORMAÇÃO DOS FORNECEDORES

Descrição: É uma alga vermelha que é amplamente distribuída em áreas costeiras de muitos países de importância econômica para produção de agar

Categoria Especificada de Alimentos: Este produto foi encontrado no mercado como alimento e como produto de alimentação e era consumido em grau específico antes de 15 de maio de 1997. Assim, seu acesso ao mercado não está em conformidade com o Regulamento de Novos Alimentos (EC) N° 258/97.

Níveis Máximos: Não especificado

Requisitos específicos de rotulagem adicionais: Não especificado

Definição Metais Pesados: Não especificado

Fonte: Regulamento (EU)2017/2470

*Normas DGAV (<http://www.dgv.min-agricultura.pt/portal/page/portal/DGV/genericos?actualmenu=3665921&generico=3669837&cboui=3669837>)

Tabela 10- Informação fornecedor Agar Agar

Fornecedor	Ingredientes	Alegações de Saúde/Usos	Dose Diária Recomendada Fornecedor (DDRF)	Contra-Indicações
“El Granero integral” Origem: Costa Cantábrica Lote:AAA310837	Gorduras 0,7g Gorduras saturadas 0,1g Hidratos de Carbono 0,3g Açúcar 0,002g Fibras 94,8g Proteínas 1,2g Sal 1,0g	Agar agar em tiras, da Costa Atlântica. Demolhar por 30 min. para consumir crua. Para gelatina, depois de demolhar, ferver por 30 min. na proporção: 5g/L de água.	(Embalagem:20 g) Não consta DDRF	Não consta

2.1.9.2.EVIDÊNCIAS NUTRICIONAIS



Figura 12- Gelatina de Agar-Agar
Fonte: <http://google.com>

Gracilaria verrucosa é uma alga vermelha de onde obtém-se o Agar-Agar, um ficocolóide que possui uma grande quantidade de fibras solúveis, aumentando seu volume quando absorve água, desta forma aumenta a sensação de saciedade por mais tempo. Além da indústria alimentar, onde é utilizado como espessante, gelificante e estabilizante natural em vários alimentos (código de aditivo: E406 na UE) é muito utilizada em microbiologia, medicina e

biotecnologia, como por exemplo na elaboração de meios de cultura gelificados, cultura de tecidos, na obtenção de anticorpos monoclonais, interferões. Fundamental também na separação de macromoléculas mediante electroforese, cromatografia e sequenciação de DNA. Destacam-se na sua constituição, para além das fibras, o ácido fólico e o magnésio (Kajima et al. 2013). Os ácidos gordos polinsaturados (ácido eicosapentanoico e ácido araquidónico), presentes nas *Gracilaria*, são benéficos na prevenção de arteriosclerose (Pereira, 2014).

2.1.10. AURICULÁRIA (*AURICULARIA POLYTRICHA*)

2.1.10.1.NORMAS DGAV* E INFORMAÇÃO DOS FORNECEDORES

Descrição: Orelha de Judas (PT). A informação disponível diz respeito à utilização do corpo da frutificação de *Auricularia polytricha* (syn. *Hirneola polytricha*) é um fungo frequentemente usado na culinária asiática. Geralmente é vendido seco precisando ser hidratado antes de ser usado.

Categoria Especificada de Alimentos: Este produto foi encontrado no mercado como alimento e como produto de alimentação e era consumido em grau específico antes de 15 de maio de 1997. Assim, seu acesso ao mercado não está em conformidade com o Regulamento de Novos Alimentos (EC) N° 258/97.

Níveis Máximos: Não especificado

Requisitos específicos de rotulagem adicionais: Não especificado

Definição Metais Pesados: Não especificado

Fonte: Regulamento (EU)2017/2470

*Normas DGAV (<http://www.dgv.min->

agricultura.pt/portal/page/portal/DGV/genericos?actualmenu=3665921&generico=3669837&cboui=3669837)

Tabela 11- Informação fornecedor Auriculária

Fornecedor	Ingredientes	Principais Alegações de Saúde	Dose Diária Recomendada Fornecedor (DDRF)	Contra-Indicações
“SHANYUAN” Origem:China Lote:1.28947	Gorduras 0,4g Gorduras saturadas 0g Hidratos de Carbono 65g Açúcar 0,22g Fibras 94,8g Proteínas 1,2g Sódiol 2mg	Enxugar em água quente e servir em sopas, saladas, ou fritar como acompanhamento.	(Embalagem:80g) Não consta DDRF	Não consta

2.1.10.2.EVIDÊNCIAS NUTRICIONAIS

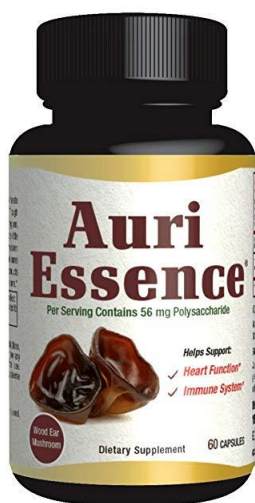


Figura13- Suplemento Auricularia.
Fonte: <http://Amazon.com>

Auricularia polytricha é uma espécie de fungo comestível pertencente à família *Auriculariaceae*. Apresenta consistência gelatinosa e coloração castanho-acinzentada. Com distribuição natural nas florestas húmidas da região subtropical do sul da Ásia, conhecido como orelha do judeu, ou por vários outros nomes, é também encontrado em regiões temperadas de todo o mundo; apesar de pouco consumido no Ocidente. Muito popular na China, onde é utilizado tanto na culinária quanto na medicina chinesa. A *Auricularia polytricha* desenvolve-se em aglomerados instalados sobre madeira em apodrecimento, em ramos e troncos de árvores (Mohan, 2011). É frequentemente usada na cozinha asiática. A sua utilização inicia-se pela hidratação, o que é feito por demolha.

São apreciadas pela sua textura escorregadia, mas ligeiramente crocante, que persistem após cozedura. Além de serem fontes principalmente de proteínas, compostos lipídicos, polissacarídeos, ferro, magnésio, fósforo, potássio, zinco e ácido fólico, também possuem inúmeras propriedades medicinais, como: propriedades anticoagulantes, que lhe foram recentemente atribuídas, redução do colesterol LDL no sangue e redução da formação de placas

ateroscleróticas na aorta, conforme estudo em coelhos (Fan et al. 1989). Um outro estudo demonstrou que polissacarídeos da *Auricularia polytricha* induzem a paragem do ciclo celular e apoptose em células A549 de cancro de pulmão humano (Yu et al. 2014). Ainda um outro estudo demonstrou que a suplementação de extrato aquoso de *Auricularia polytricha* diminui a acumulação de lípidos hepáticos e melhora o estado antioxidativo em modelos animais de fígado gorduroso não alcoólico (Chiu et al. 2014).

2.1.11. KOMBU (*LAMINARIA JAPONICA*)

2.1.11.1. NORMAS DGAV* E INFORMAÇÃO DOS FORNECEDORES

Descrição: kombu (HU), Kelp Japonês (PT). Macroalgas marinhas pertencentes à família Laminariaceae e originárias da China. Embora a produção comercial de algas marinhas colhidas no habitat natural tenha sido realizada no Japão há mais de um século, a cultura dessas algas à escala comercial foi realizada na China na década de 1950. Entre as décadas de 1950 e 1980, a produção de algas na China aumentou significativamente, tornando a China o maior produtor mundial.

Categoria Especificada de Alimentos: Este produto foi encontrado no mercado como alimento e como produto de alimentação e era consumido em grau específico antes de 15 de maio de 1997. Assim, seu acesso ao mercado não está em conformidade com o Regulamento de Novos Alimentos (EC) N° 258/97.

Níveis Máximos: Não especificado

Requisitos específicos de rotulagem adicionais: Não especificado

Definição Metais Pesados: Não especificado

Fonte: Regulamento (EU)2017/2470

***Normas DGAV** (<http://www.dgv.min-agricultura.pt/portal/page/portal/DGV/genericos?actualmenu=3665921&generico=3669837&cboui=3669837>)

Tabela 12- Informação fornecedor Kombu

Fornecedor	Ingredientes	Alegações de Saúde/Usos	Dose Diária Recomendada Fornecedor (DDRF)	Contra-Indicações
“Pró-Vida” Origem. Japão Lote: 20210205	Gorduras 1,8g Gord. Saturadas 0,68g Hidratos de Carbono 13,1g Açúcar 0,2g Fibras 36,0g Proteínas 9,0g Sal 8,6g	Alga seca de sabor neutro. Substitui sal. Usar com leguminosas (torna as fibras mais digeríveis) e arroz integral	(Embalagem:50g) Não consta DDRF	Não consta

2.1.11.2.EVIDÊNCIAS NUTRICIONAIS



Figura 14- Kombu: .Fonte:<http://google.com>

Kombu ou Haidai é o nome dado a mistura de algas do género *Laminaria* (*L. longissima*, *L. japonica*, *L. angustata*, *L. coriacea* e *L. ochotensis*). Na China esse mix de *Laminaria* é denominado Haidai e no Japão Kombu. A *Laminaria* é uma alga castanha de ocorrência natural na República da Coreia, contudo o seu cultivo não é muito explorado devido à preferência dos coreanos por Wakame. Os maiores cultivos deste tipo de alga estão no Japão e China, tendo a última uma produtividade de 4 milhões de toneladas/ano. No Japão existe uma grande tradição

em consumir Kombu, isto porque a qualidade nutricional é muito boa. O kombu no consumo humano pode ser realizado de maneiras diferentes. Na China ele é tradicionalmente cozinhado com sopas, sendo utilizado como tempero. No Japão é bastante consumido com pedaços de salmão, podendo ainda ser incorporado a outras espécies de peixes e carne bovina como aromatizante. A diversidade ainda abrange o uso com arroz e outros cereais e na produção de chás. Faz parte também de pratos comuns no Japão como *nabe*, *kobumaki*, e *tsukudani* (McHugh, 2003). A fração mineral de algumas algas *Laminaria* spp corresponde a 36% do peso seco total. As algas castanhas são conhecidas como uma fonte rica em iodo (mineral que atua no metabolismo de lípidos), as algas da família das *Laminaria* são a principal fonte e podem conter entre 1500 a 8000 mg/kg do peso seco total deste mineral. Algumas algas são importantes fontes de cálcio, o conteúdo deste mineral pode chegar até 7% do peso seco total, apresentando

também ácidos gordos (2%) e vitaminas do complexo B (Patarra, 2008). Além disso, as β -glucanas da *Laminaria* spp. demonstraram potencial aplicação em termos de suas propriedades imunomoduladoras, interação do microrganismo hospedeiro, atividade anti-cancro e desenvolvimento de vacinas (Mendonça et al. 2017).

2.2.ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (EDXRF)

Os raios-X são radiações eletromagnéticas de fácil penetração na matéria, o seu comprimento de onda varia entre os 0,01 nm e os 10 nm. Descobertos pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen em 1895, desde então a evolução desta tecnologia em termos de equipamentos, tubos geradores de raios-X, detecção e leitura de dados, tornou-a muito útil nas mais diversas aplicações teóricas e práticas. A espectroscopia de fluorescência de Raios-X, hoje bastante utilizada, é uma técnica de emissão atômica que consiste na análise da composição de materiais, onde as amostras em estudo são submetidas à irradiação de um feixe de Raios-X (feixe primário) proveniente de uma ampola ou de outro tipo de fonte que originam a ionização dos átomos do material em análise com a ejeção de um eletrão das camadas mais internas que o compõem, sendo que os electrões das camadas mais externas acabam por preencher a lacuna deixada pelo eletrão ejetado. Este fenómeno acaba por originar a emissão de um fóton com energia igual à diferença de energias entre as camadas onde ocorreu a transição. Os elementos da amostra por absorção dos fótons originados pelo feixe primário, são ionizados e ao retornar ao seu estado fundamental, emitem as suas próprias riscas de fluorescência de Raios-X (feixe secundário) que atingem o detetor onde podem ser classificadas de acordo com a sua energia. Uma vez que as transições de electrões entre os níveis de energia são características intrínsecas de cada elemento, assim como a radiação emitida, isto permite identificar o elemento em questão e a intensidade dessa radiação está diretamente relacionada com a concentração desse elemento. Os pulsos recebidos são transformados pelo sistema de aquisição num espectro de fluorescência e a partir do estudo do espectro obtido, é possível analisar diversos fatores como a presença, ou não, de certos compostos e as suas respectivas concentrações, realizar mapeamentos químicos, etc. Na figura 15 apresenta-se um diagrama esquemático dessa tecnologia. Este método possui uma série de vantagens:

- ✓ Não destrutivo, ou seja, a amostra pode ser reanalisada.
- ✓ Não necessita pré-preparação/ manipulação da amostra.
- ✓ Altamente sensível, com obtenção dos dados analíticos rapidamente.

- ✓Propicia análise qualitativa e quantitativa dos elementos da amostra.
- ✓Existem equipamentos na versão portátil.

Através deste método é possível detetar todos os elementos presentes em amostras que possuam número atómico superior a 11 (Na), abaixo disso, os limites de deteção já seriam muito altos para deteções na gama em $\mu\text{g/g}$ (Ferretti e Tirello, 2009).

A dispersão dos fotões originada pelos eletrões é derivada de uma colisão que pode ser elástica (Rayleigh) ou inelástica (Compton). Trata-se de fenómenos que originam a radiação de fundo de uma medição, radiação essa que não identifica nenhum elemento. Para minimizar os efeitos desse fenómeno, no nosso trabalho utilizamos a técnica de espectrometria de fluorescência por dispersão de energia de raios-x (EDXRF) na configuração triaxial (EDXRF).

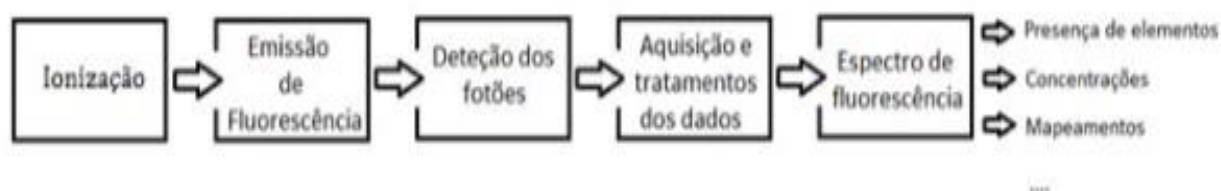


Figura 15- Esquema genérico de XRF

2.2.1.ESPECTRO CARACTERÍSTICO

O espectro XRF pode ser utilizado para a avaliação dos elementos presentes nas amostras, uma vez que os níveis de energia eletrónica para cada elemento são diferentes. A energia dos picos de fluorescência de raios X pode ser associada a um elemento específico pela comparação das linhas espectrais produzidas com as linhas de energias tabeladas para a determinação do elemento (figura 16). Ao considerar espectros de XRF é comum classificar as linhas espectrais de acordo com a série K, L M, que corresponde às transições dos fotões emitidos para os níveis atômicos K, L, M respectivamente. A análise de XRF baseia-se principalmente no estudo das séries K e L, uma vez que essas transições de alta intensidade permitem a identificação e caracterização dos elementos em uma amostra. Ao considerar elementos pesados, a série L é usada, pois o espectrómetro usado neste caso consiste de um tubo e um detector que não podem atingir as energias da linha K para elementos mais pesados (Vitha, 2015).

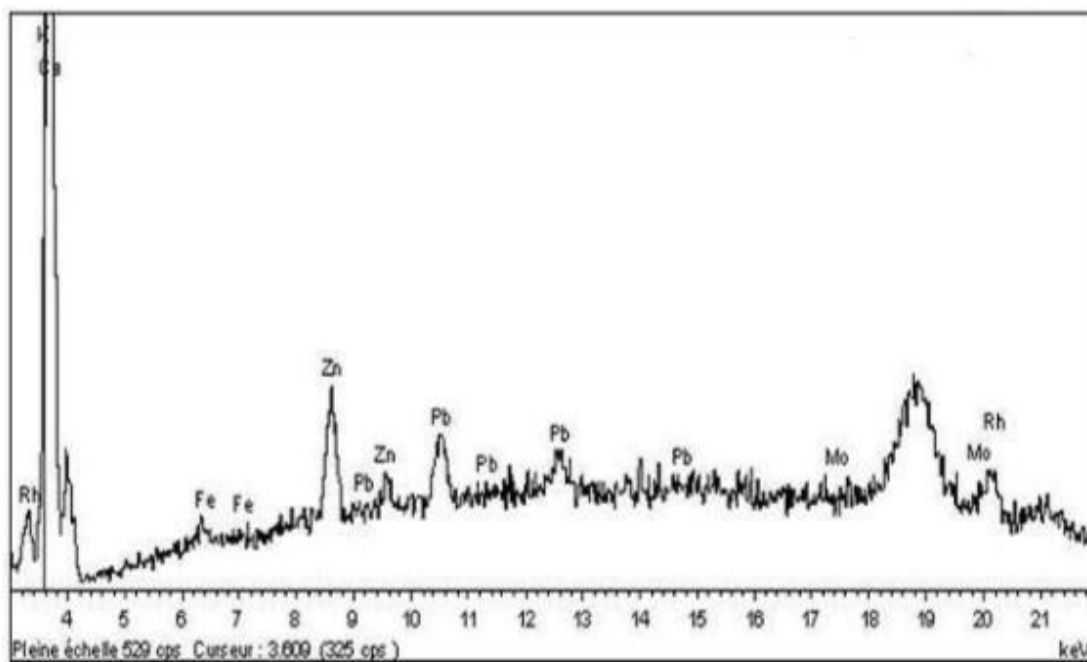


Figura 16- Exemplo de espectro de XRF obtido da raiz de *Rosmarinus officinalis* encontrada em solo contaminado com Pb e Zn (Vitha, 2015).

2.2.2. VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

Após a obtenção dos espectros pode-se fazer uma análise qualitativa e quantitativa dos elementos da amostra identificando cada pico presente nos espectros originados das energias das riscas de fluorescência características dos elementos de forma a conhecer a concentração dos elementos presentes na amostra ($\mu\text{g/g}$ ou ppm). O fator de calibração experimental e o de atenuação são característicos de cada equipamento, sendo determinados por parâmetros estabelecidos na montagem experimental. Neste trabalho a quantificação absoluta dos vários elementos foi realizada com o método dos parâmetros fundamentais, ou seja, validou-se o presente método através de dois procedimentos: no primeiro, comparou-se as concentrações obtidas com concentrações conhecidas presentes em materiais de referência padrão de matrizes de tipo orgânico validado em três materiais de referência: folhas de pomar (NBS 1571), ramos de arbustos (GBW 07603) e folhas de álamo (GBW 07604). As concentrações dos elementos K, Ni, S, P, Cr, Cl, Ti, Ca, Mn, Fe, Se, Cu, Zn, I, As, Br, Rb, Sr e Pb foram obtidas para as amostras. As energias das principais linhas de emissão $K\alpha$ foram usadas para a quantificação de todos os elementos medidos, exceto Pb, para o qual as linhas de emissão $L\alpha$ e $L\beta$ foram

utilizadas. A preparação de pastilhas dos materiais de referência padrão seguiu o mesmo procedimento que as amostras testadas. No geral, o método de parâmetros fundamentais é capaz de obter as mesmas concentrações de elementos que os valores certificados, dentro do nível de incerteza. Em ambos os casos, a incerteza corresponde a limites de confiança de 95% (isto é, a dois desvios padrão) do procedimento de adaptação.

2.2.3.LIMITE DE DETECÇÃO (BDL)

Em XRF o limite de detecção, que corresponde à quantidade de massa ou concentração mínima que é possível detetar/quantificar numa amostra, é calculado a partir do número de contagens registadas no detetor numa dada região, menos o número de contagens correspondentes ao ruído de fundo. No sistema de EDXRF, a detecção de elementos mais leves é muito difícil, apresentando baixos rendimentos para esses níveis de energia devido à absorção dos Raios-X de baixa energia no meio óptico e na janela do detetor. Nas análises realizadas neste trabalho estabeleceu-se o limite mínimo de detecção BDL (Abaixo do Limite de Detecção) para todos os elementos analisados, excepto o chumbo, de 3 µg/g. No caso do chumbo o BDL é de 10 µg/g, com a ressalva de que valores muito próximos deste limite devem ser reconsiderados, uma vez que pode haver interferência cruzada dos acessórios de chumbo utilizados para isolamento e proteção contra as emissões de Raios-X nas instalações do equipamento.

2.2.4.ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X TRIAXIAL

A espectroscopia de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF) com geometria triaxial consiste em um método simples, rápido e não destrutivo para análise elementar de amostras com identificação de elementos em simultâneo com concentrações a partir de 1ppm, (3 ppm, no caso particular do nosso espectrómetro) com a possibilidade de diferentes formas e tamanhos de amostras. O equipamento constitui-se basicamente por duas partes: sistema gerador de raios-X e o sistema de detecção da radiação. No nosso caso utilizou-se um tubo de raios-X comercial em vácuo (PW 1140; 100KV,80 mA) que contém um cátodo aquecido, emissor de eletrões que são acelerados contra um ânodo metálico de tungstênio em geometria triaxial. A configuração triaxial permite uma redução no fundo e subsequente aumento nos limites de detecção, polarizando a radiação do tubo num alvo secundário de Mo, o que resulta num feixe quase monocromático (Guerra et al. 2013). Essa radiação monocromática excita os

átomos da amostra, que então irradia com linhas características, detectada por um detector de Si (Li) arrefecido com nitrogênio líquido, com área ativa de 30 mm² e janela de berílio de 8 μm. O sistema de aquisição constitui-se de um cartão Nucleus PCA, com uma resolução de energia de 135 eV a 5,9 keV. A fonte de raios-X é operada a 50 kV e 20 mA. Neste detector as energias dos fótons são então convertidas em impulsos de tensão, originando assim o fluxo total dos raios-X incidentes. Esse equipamento contém um pré-amplificador, um amplificador e um analisador de multicanal gerando no final do processo um espectro cumulativo (Wobruschek et al. 2010). Na figura 17 apresenta-se um esquema da configuração do equipamento EDXRF com geometria triaxial.

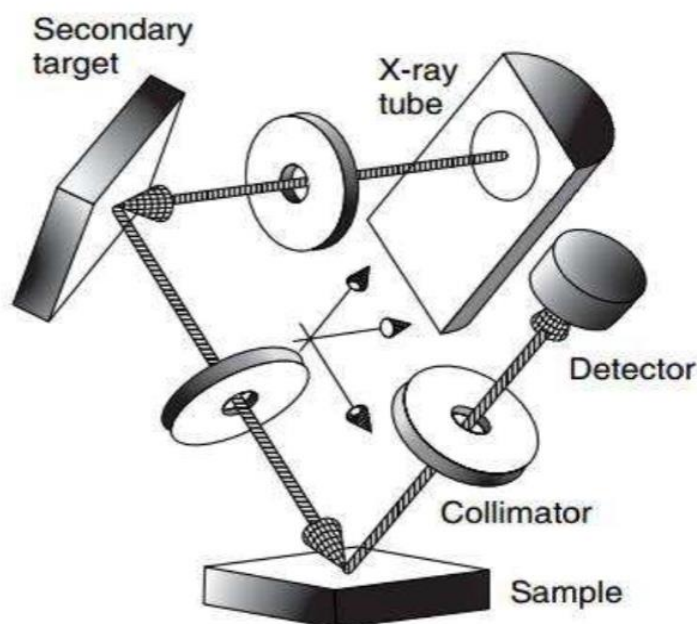


Figura 17- Fluorescência de raios X configurada com geometria triaxial onde são mostrados o tubo de raios X, alvo secundário, colimador e detector. Adaptado de (Wobruschek et al. 2010)

2.3. PREPARAÇÃO E ANÁLISE DAS AMOSTRAS

Foram analisadas 16 amostras, secas e trituradas, de produtos à base de algas que são comercializados em Portugal para as quais foram atribuídos os seguintes códigos:

✓ Cinco amostras de “Kelp” (*Fucus vesiculosus*; *Laminaria* spp), sendo 3 da marca “Biosamara” (uma biológica- código: KelpB, uma do Canadá- código: KelpC e uma da Irlanda- código: KelpI), uma da marca “Solgar” código: KelpS e uma da marca “Pró-vida” (“Kombu” do Japão) - código: KelpJ.

✓ Uma amostra de “Clorella” (*Chlorella pyrenoidosa*) da marca “Biosamara”-código: Clorela.

- ✓ Uma amostra de “Espirulina” (*Arthrospira platensis*), da marca “Biosamara”- código Espirulina.
- ✓ Tres amostras de “Nori” (*Ulva* spp; *Porphyra* spp) das marcas: “Blue Dragon” (Coreia do Sul) - código NoriCS, ”Enso” (China)- código:NoriC, “Clearspring” (Japão) - código: NoriJ.
- ✓ Uma amostra de “Wakame” (*Undaria pinnatifida*) da marca “Pró-vida” (Japão) - código:Wakame.
- ✓ Uma amostra de “Arame” (*Eisenia bisyctis*) da marca “Pró-vida” (Japão) - código: Arame.
- ✓ Uma amostra de “Esparguete do Mar” (*Himanthalia elongata*) da marca “Algamar” (Espanha) - código: Esparguete do Mar.
- ✓ Uma amostra de “Hijiki” (*Hizikia fusiformis*) da marca “Pró-vida” (Japão) - código: Hijiki.
- ✓ Uma amostra de “Agar Agar” (*Gracilaria verrucosa*) da marca “El Granero Integral” (Espanha) - código: Agar.
- ✓ Uma amostra de “Auriculária” (*Auricularia polytricha*) da marca “Shanyuan” (China). Código: Auricularia.

As amostras fornecidas pela empresa “Biossamara” encontravam-se desidratadas, em pó e em sacos de plástico próprios, selados para prevenir contaminações. As amostras adquiridas no comércio local encontravam-se embaladas, conforme os padrões dos fabricantes: os suplementos foram desencapsulados para obtenção do pó para análise, os géneros alimentícios de algas desidratadas foram triturados a pó para análise. Os pós resultantes de todas as amostras foram então pressionados a 10 toneladas e transformados em pastilhas de 2,0 cm de diâmetro. Para a redução do erro na análise, efetuou-se um mínimo de 3 pastilhas por cada amostra. Cada pastilha pesando aproximadamente 0.3 mg, foi colada num filme de “Mylar”, com cola inerte para as análises, posteriormente acondicionada numa armação de “slide” para ser acomodada no equipamento de medição por fluorescência de raios-X (EDXRF). O slide referente a cada amostra foi então colocado diretamente em posição do feixe de raios-X para determinação elementar. Para cada espectro o tempo de aquisição foi de aproximadamente 1000 s.

Após a obtenção dos espectros XRF para os três pastilhas de cada amostra analisada no equipamento de EDXRF, os resultados obtidos foram processados para qualificação e quantificação dos elementos minerais presentes, levando-se em conta a média e os desvios padrão. Finalmente foram elaboradas tabelas e gráficos demonstrativos dos resultados. Os dados foram tratados estatisticamente por um programa estatístico (SPSS Statistics 18) através de uma análise de variância (ANOVA) e pelo F-Teste. Um valor de $P \leq 0,05$ foi considerado significativo.

3.RESULTADOS E DISCUSSÃO

As 16 amostras de produtos, para efeitos de análise comparativa, foram agrupadas em 4 grupos utilizando os seguintes critérios:

- ✓ Alimentos funcionais à base de Kelp (*Laminaria* spp e *Fucus vesiculosus*), constituídos pelas amostras: KelpC, KelpB, KelpI, KelpS, KelpJ.
- ✓ Alimentos funcionais à base de Clorella (*Chlorella pyrenoidosa*), Espirulina (*Arthrospira platensis*) e Auriculária (*Auricularia polytricha*), constituídos pelas amostras: Clorela, Espirulia, Auricularia.
- ✓ Alimentos à base de Nori (*Ulva* spp: *Porphyra* spp), constituídos pelas amostras: NoriJ, NoriCS, NoriC.
- ✓ Alimentos à base de algas tradicionais Hijiki (*Hizikia fusiformis*), Agar Agar (*Gracilaria verrucosa*), Arame (*Eisenia bicyclis*), Esparguete do Mar (*Himantalaia elongata*), Wakame (*Undaria pinnatifida*), constituídos pelas amostras: Hijiki, Agar, Arame, Esparguete, Wakame.

Os resultados são apresentados nos gráficos em $\mu\text{g/g}$ numa base de peso seco. No caso dos suplementos alimentares a legislação exige que os fornecedores mencionem a dose de ingestão diária no rótulo e essa não pode ser superior a 25 g/dia; já para os alimentos, não há uma dose recomendada pelo fornecedor, nem está disponível informação do consumo médio Europeu de alimentos à base de algas. Com base nas concentrações verificadas nos alimentos ou suplementos alimentares, calculou-se as doses de ingestão diária de elementos não-essenciais e potencialmente perigosos para a saúde pública como o arsénio, chumbo, e de elementos essenciais ao metabolismo humano como o cálcio e o iodo, entre outros, tendo em atenção o Regulamento do Parlamento Europeu e do Conselho da União Europeia, para além de Regulamentos da Agência Europeia do Medicamento.

Como referido anteriormente, as pessoas deveriam consumir entre 5 – 10 g/dia de produtos à base de algas (Cornish et al. 2015). Acresce que segundo Fujiwara-Arasaki et al. (1984), o consumo *per capita* de algas secas no Japão é cerca de 1,6 Kg/ano, o que resulta uma média diária de 4,5 g. Com base nestas informações, para os géneros alimentícios onde não há informação de dose diária recomendada pelo fornecedor (DDRF), adotamos para efeitos de cálculo, a dose diária de 5g/dia de alga seca.

Para ilustração dos resultados neste trabalho utilizamos gráficos de barras e tabelas para comparar os elementos minerais de maior relevância das amostras de cada grupo. Na análise dos gráficos para que fosse possível perceber visualmente as diferenças de concentração entre as amostras foi utilizada escala logarítmica, sendo possível observar ainda as barras de incerteza correspondentes a limites de confiança de 95% (isto é, a dois desvios padrão) do procedimento de adaptação.

Pela análise das tabelas é possível perceber através de diferentes cores - verde, amarela e vermelha as concentrações dos elementos que estão de acordo, no limite ou acima da legislação (DDR/VRN, PDE) respectivamente, concentrações essas que são apresentadas em $\mu\text{g}/\text{dia}$.

As fontes dos valores referência utilizados neste estudo foram:

- Para os elementos minerais essenciais: DDR (Dose Diária de Referência) do Decreto- Lei nº54/2010 - Diário da República n.º 104/2010, Série I de 2010-05-28 (<https://dre.pt/pesquisa/-/search/332469/details/maximized>) e do Regulamento (UE) Nº 1169/2011 do Parlamento Europeu e do Conselho de 25 de outubro de 2011 (<https://www.eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:304:0018:0063:PT:PDF>).

Para os elementos minerais tóxicos: Exposição Diária Permitida (PDE) pela Agência Europeia do Medicamento (EMA).

Na Tabela 13 podemos observar os valores referência adotados neste trabalho e as respectivas fontes:

Tabela 13- Valores referência: DDR,VRN e PDE

Elementos	DDR/VRM/VRA/PDE	Fontes
P	700 mg/dia (DDR)	Decreto Lei nº 54/2010
S	n.d. *	n.d. *
Cl	800 mg/dia (VRN)	Regulamento (UE) nº 1169/2011
K	2000 mg/dia (DDR)	Decreto Lei nº 54/2010
Ca	600 mg/dia (DDR)	Decreto Lei nº 54/2010
Ti	8 µg/dia (PDE)	EMA
Cr	40 µg/dia (DDR)	Decreto Lei nº 54/2010
Mn	3 mg/dia (DDR)	Decreto Lei nº 54/2010
Fe	14 mg/dia (DDR)	Decreto Lei nº 54/2010
Ni	n.d.*	n.d.*
Cu	1 mg/dia (DDR)	Decreto Lei nº 54/2010
Zn	10 mg/dia (DDR)	Decreto Lei nº 54/2010
As	15 µg /dia (PDE)	EMA
Se	55 µg /dia (VRN)	Regulamento (UE) nº 1169/2011
Br	n.d. *	n.d.*
Rb	n.d. *	n.d. *
Sr	n.d.*	n.d.*
I	150 µg /dia (VRN)	Regulamento (UE) nº 1169/2011
Pb	5 µg /dia (PDE)	EMA

*n.d. (não há dados)

Para os elementos minerais: Enxofre (S), Níquel (Ni), Bromo (Br), Rubídio (Rb) e Estrôncio (Sr) não existem valores de referência, uma vez que não há evidências de toxicidade para esses elementos, através da ingestão oral, que impliquem em riscos para a saúde pública.

3.1.SUPLEMENTOS ALIMENTARES E ALIMENTOS À BASE DE KELP

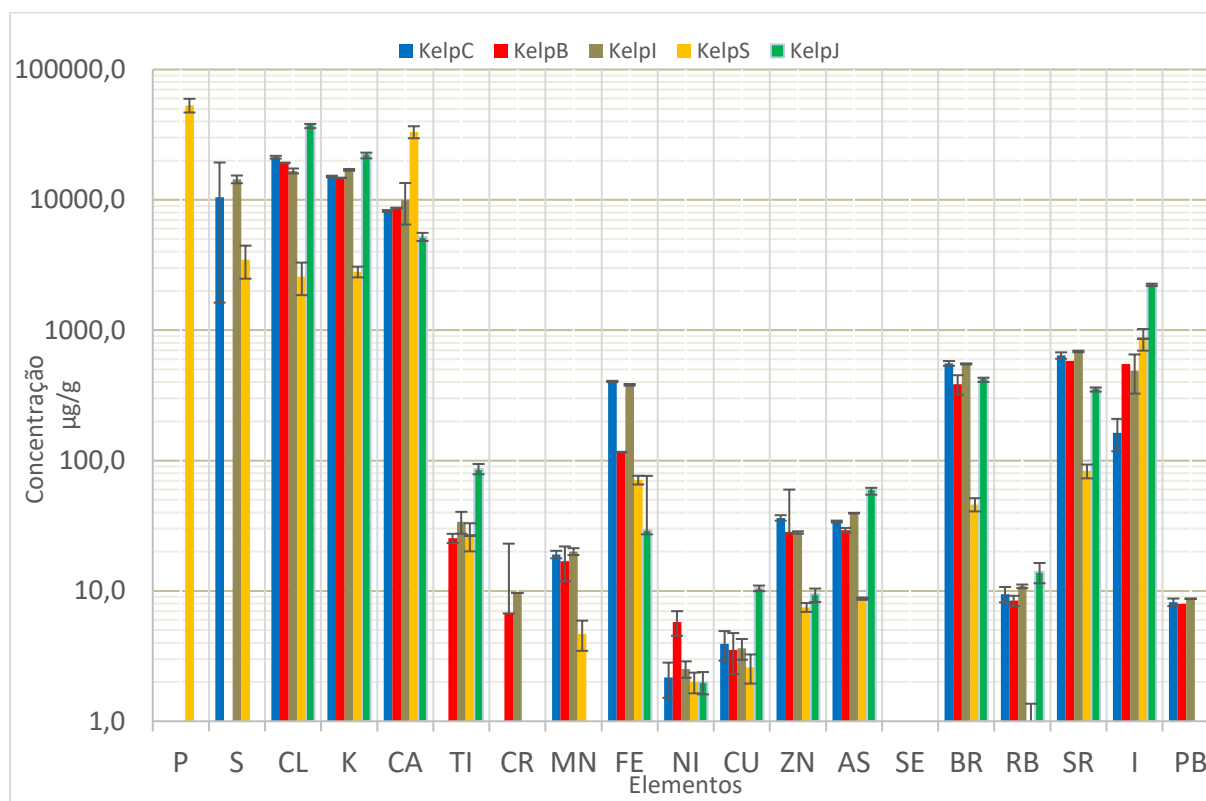


Figura 18- Concentração de minerais em algas Kelp

Pelo gráfico da Figura 18 e pela Tabela 14, pode-se observar que os minerais essenciais como o cloro, potássio, cálcio, ferro, cobre, zinco e iodo estão presentes nas 5 amostras de Kelp, tal como consta da informação no rótulo do fornecedor “Biossamara” (KelpC, KelpB, KelpI). A KelpS da “Solgar” apenas faz referência ao iodo e a KelpJ da “Pró-Vida” não menciona nenhum. Os outros minerais essenciais detetados foram o fósforo, presente apenas na Kelp da “Solgar” (KelpS), enxofre (KelpC, KelpI, KelpS), crómio (KelpB, KelpI) e o manganês (KelpC, KelpB, KelpI, KelpS).

Para o enxofre, como já foi mencionado não existem valores referências especificadas na legislação até o momento; apesar de ser considerado um elemento essencial para a saúde humana. Das 3 amostras onde foi encontrado, a Kelp da “Solgar” (KelpS) apresentou a menor concentração (3469 µg) e a Kelp da Irlanda (KelpI) a maior concentração (14390 µg), cerca de 4 vezes superior.

Uma vez que se desconhece o processamento utilizado na transformação das amostras, a presença de crómio poderá estar relacionada com a moagem, já que a lâmina utilizada nesse processo pode ser constituída por esse elemento, para além de níquel ou mesmo titânio. De la Rocha (2009), observou em algas recolhidas na costa noroeste espanhola (Galiza) a presença de níquel - 1,0 µg/g no caso de *Porphyra* spp. e 0,9 µg/g para o género *Laminaria* spp. (numa base de peso seco). As concentrações de níquel do presente estudo, eram em geral muito baixas, embora a amostra KelpB (barra castanha) apresentasse um valor de 5,8 µg/g, claramente superior ao observado por De la Rocha (*op. cit.*) que detetou 1,1 µg/g e 1,0 µg/g para os géneros *Porphyra* spp e *Laminaria* spp., respetivamente. Em relação ao titânio, a Kelp biológica da “Biosamara” (KelpB) apresentou o menor valor (25 µg/g) e a Kombu Japonesa da “Pró-Vida (KelpJ) o maior valor (86 µg/g), cerca de 3.4 vezes superior.

Quanto ao cálcio, a menor concentração foi encontrada na Kombu japonesa (5,2 mg/g) e a maior concentração foi para a Kelp da Solgar (33,2 mg/g), cerca de 6 vezes superior. Csikkel-Szolnoki et al. (2000) observaram nas algas castanhas *Laminaria saccharina* e *Fucus vesiculosus*, 7,06 e 9,90 g/kg de cálcio, respetivamente, embora estas concentrações fossem largamente superadas pelos valores observados em treze diferentes algas vermelhas, com concentrações em 53.8% dos casos, acima de 60 g/kg e em dois casos particulares perto de 140 g/kg.

Segundo dados do *Resource Council, Science and Technology Agency, Japan* (2001), a Kombu japonesa *Laminaria japonica* chega a apresentar concentrações de 75 mg/g de cálcio, cerca de 15 vezes o valor encontrado no presente estudo. Já Ruperez (2002) ao estudar as concentrações de cálcio em algas castanhas (*Fucus vesiculosus*, *Laminaria digitata* e *Undaria pinnatifida*) e algas vermelhas (*Chondrus crispus* e *Porphyra tennera*) com proveniência na costa da Galiza, observou que os teores do elemento variavam entre 931 mg/100 g (base peso seco) e 1005 mg/100 g, para a Wakame e *Laminaria*, respetivamente.

Em relação ao potássio, a menor concentração foi encontrada na Kelp Solgar (2,8 mg/g) e a maior concentração na Kombu com origem no Japão (23,0 mg/g). Segundo dados do *Resource Council, Science and Technology Agency, Japan* (2001), a Kombu japonesa *Laminaria japonica* chega a apresentar concentrações de 42 mg/g de potássio, cerca de 1.8 vezes o valor encontrado no presente estudo, enquanto Ruperez (*op. cit.*) observou que as algas castanhas apresentavam concentrações de potássio variando entre 4322 e 11579 mg/100 g, claramente superiores às verificadas nas algas vermelhas – 3184 e 3500 mg/100 g.

Quanto ao cloro, a Kelp da Solgar (KelpS) apresentou a menor concentração (2580 µg/g) e a Kelp do Japão (KelpJ) a maior concentração (38209 µg/g), cerca de 15 vezes superior. Para o cobre as concentrações encontradas no presente estudo, excetuando a Kelp do Japão (11 µg/g), estão de acordo com os valores obtidos por Ruperez, (2002) para todas as algas estudadas de <0.5 mg/100 g, numa base de peso seco.

No que diz respeito ao ferro e zinco, os valores mínimos e máximos no presente estudo variaram entre 29,4 e 404 µg/g (KelpJ e KelpC) e 7,5 e 36 µg/g (KelpS e KelpC), respectivamente. Já para Ruperez (2002) as algas castanhas apresentaram concentrações com intervalos entre 3,29 e 7,56 mg/100 g, e 1,74 e 3,71 mg/100 g, para ferro e zinco, respetivamente.

No que diz respeito ao iodo, a Kelp do Canadá (KelpC) apresentou a menor concentração (163 µg/g) e a Kelp do Japão (KelpJ) a maior concentração (2273 µg/g), cerca de 14 vezes superior, facto que pode ser atribuído a diferenças no processo de secagem utilizado, uma vez que o iodo é um elemento volátil. Confirma-se, portanto a afirmação feita por Pereira (2014) de que as Kelp apresentam elevadas concentração de iodo.

Níquel, arsénio e estrôncio estão presentes nas 5 amostras de Kelp analisadas; já o chumbo está presente apenas em KelpC, KelpB, KelpI; o titânio foi encontrado na KelpB, KelpI, KelpS, KelpJ e o rubídio na KelpC, KelpB, KelpI, KelpS. Não existe informação no rótulo sobre a presença dos elementos anteriormente referidos.

Para o arsénio, a Kelp da “Solgar” (KelpS) apresentou a menor concentração (8,7 µg/g) e a Kelp do Japão (KelpJ) a maior concentração (60 µg/g), o que pode constituir um risco para a saúde pública. De facto, Conz et al. (1998) ao estudarem as causas de insuficiência renal aguda numa jovem, demonstraram que havia uma relação causa-efeito entre a ingestão (que ocorreu durante três meses) de comprimidos de *Fucus vesiculosus* para perda de peso, e a presença de elevados teores de arsénio. Neste contexto, e tendo em atenção as concentrações de arsénio observadas e as DDRF, apenas a Kelp da Solgar (KelpS) não ultrapassa o limite de exposição diária permitida de 15 µg/dia. Inversamente, todas as outras amostras excedem este valor e a Kelp com origem no Japão atinge mesmo um valor de arsénio de 305 µg, cerca de 20 vezes o limite de exposição diária permitida (Tabela 15), o que constitui um manifesto risco para a saúde pública.

Tabela 14- Concentrações de vários elementos minerais. Os valores são expressos em $\mu\text{g/g} \pm$ desvio padrão; n=3.

Mineral	KelpC	KelpB	KelpI	KelpS	KelpJ
S	10484 \pm 8855bc	BDL	14390 \pm 1727a	3469 \pm 986c	BDL
K	15099 \pm 224b	14755 \pm 339b	16996 \pm 396b	2807 \pm 265c	22641 \pm 1843a
Cl	21240 \pm 523b	19194 \pm 609b	16670 \pm 608b	2580 \pm 723c	38209 \pm 2682a
Ca	8216 \pm 127b	8685 \pm 105b	9970 \pm 450b	33193 \pm 3503a	5186 \pm 348c
I	163 \pm 45d	549 \pm 66c	489 \pm 43c	860 \pm 163b	2273 \pm 88a
Cu	4,0 \pm 1,0b	4,0 \pm 0,8b	3,6 \pm 0,4b	3,0 \pm 0,7b	11,0 \pm 0,6a
Fe	404 \pm 5,0a	116 \pm 16b	381 \pm 14a	71 \pm 5,0c	29,0 \pm 2,0d
Ni	2,2 \pm 0,7a	5,8 \pm 5,0a	2,5 \pm 0,5a	2,0 \pm 0,4a	2,0 \pm 0,4a
Zn	36 \pm 2,0a	28 \pm 1,0b	28 \pm 1,0b	7,0 \pm 1,0c	9,0 \pm 1,0c
Ti	BDL	25 \pm 7,0b	34 \pm 20b	27 \pm 6,0b	86 \pm 8,0a
As	34,0 \pm 0,6c	29,0 \pm 1,2d	40 \pm 1,0b	8,7 \pm 0,2e	60 \pm 6,0a

Concentrações médias, na mesma linha, seguidas de uma letra não-comum, são significativamente diferentes para um nível de significância de 95%; BDL = abaixo do limite de deteção.

O constante apelo de que as algas kelp são a maior fonte natural de iodo tem sido preocupante devido ao risco de uma elevada exposição a arsénio embora existam diferenças na acumulação do elemento, entre espécies. Apesar de todas as algas estudadas por Rose et al. (2007) conterem arsénio, apenas a hijiki apresentava a forma inorgânica (a mais tóxica) em concentrações que variavam entre 67 e 96 mg/kg, enquanto para as outras amostras os teores de arsénio inorgânico eram <0.3 mg/kg, precisamente o limite de detecção do método analítico.

Para o chumbo, apesar do gráfico apresentar concentrações próximas de 10 $\mu\text{g/g}$, estas encontram-se muito próximas ou abaixo do limite de deteção BDL.

Conforme se verifica na Tabela 15, em relação às concentrações de cálcio, a USDA apresenta para as algas Kelp (dose de 5 g/dia) o teor de 40 mg de Ca, valor cerca de 1.6 vezes superior à concentração da Kelp do Japão, isto é 25,9 mg, para a mesma dose de ingestão diária.

Tabela 15- Dose de ingestão diária de diferentes elementos, tendo como base as concentrações observadas nas algas Kelp e as doses de ingestão diárias recomendadas pelos fornecedores.

Minerais	KelpC DDRF:0,7g	KelpB DDRF:0,7g	KelpI DDRF:0,7g	KelpS DDRF:0,15g	KelpJ dose:5g/dia	USDA* dose :5g/dia	Legislação DDR/PDE
Ca	5,75 mg	6,08 mg	6,68 mg	4,98 mg	25,93 mg	40 mg	600 mg
S	7,70 mg	BDL	10,08 mg	520,5 µg	BDL	n.d.	n.d.
Fe	283 µg	81,2 µg	267 µg	35,5 µg	145 µg	180 µg	14 mg
Ti	BDL	18,2 µg	23,8 µg	4,05 µg	430 µg	n.d.	8 µg
As	23,8 µg	21,0 µg	28,0 µg	1,4 µg	305 µg	n.d.	15µg
I	114,8 µg	385 µg	343 µg	129 µg	11,5 mg	n.d.	150 µg

* Departamento de Agricultura dos Estados Unidos

Para o Ferro, a USDA (<https://ndb.nal.usda.gov/ndb/search/list>) apresenta para as algas Kelp a concentração de 180 µg (dose de 5g/dia), valor esse superado pela Kelp do Canadá (KelpC), que para uma DDRF de apenas 0,7 g apresentou uma concentração de 283 µg, cerca de 1.6 vezes maior.

O iodo apresenta concentrações que vão além da DDR, o que já era esperado a avaliar pelas informações dos fornecedores. Segundo Patarra (2008), as algas *Laminaria* spp são a principal fonte de iodo, e podem conter até 8000 mg/kg. O Valor de Referência do Nutriente (VRN) ou Dose Diária de Referência (DDR) para o iodo é de 150 µg/dia (Regulamento EU, Nº 1169/2011). No caso das Kelp fornecidas pela “Biosamara” (KelpC, KelpB e KelpI), deve-se realçar que os produtos são vendidos em pó com DDRF entre os 0,35 g e 1,33 g, para crianças e lactantes, respetivamente, correspondendo a consumos diários que podem chegar a 730 mg/dia.

Já a Kelp da Solgar (KelpS) fornecida em cápsulas de 143 mg de alga desidratada, contendo 200 µg de iodo ou seja, 133% do DDR, conforme informação do rótulo, o que não foi confirmado pela nossa análise dado que se observou uma concentração de 129 µg. A situação mais alarmante é o caso da KelpJ (Kombu japonesa da “Pró-Vida), que por se tratar de um alimento, vendido em embalagens de 50 g, sem informação de DDRF, considerando-se a dose de consumo de 5g/dia como referido anteriormente, obtém-se um consumo diário de 11500 µg,

correspondente a 77 vezes o DDR, o que pode constituir um risco para a saúde pública. Apesar da importância do iodo na regulação da tiróide e na prevenção de certas doenças crónicas como o cancro (Zimmermann, 2009), o excesso de iodo no sal também pode acarretar problemas de saúde como se comprova pela correlação entre esse excesso e o consequente aumento de casos de Tiroidite Crónica Auto-Imune, conhecida como TH (Tiroidite de Hashimoto).

Para o titânio, verifica-se na Tabela 15 que 3 das 5 amostras de Kelp analisadas apresentam valores de concentração bastante superiores ao PDE de 8 µg/dia, sendo que a maior concentração detetada foi para a alga Kombu japonesa da “Pró-Vida” (KelpJ), que registou para a dose de 5g/dia uma concentração de 430 µg, cerca de 54 vezes a PDE, o que pode constituir um risco para a saúde pública. Embora o titânio sob a forma de TiO₂ seja permitido como um aditivo (E171) em alimentos e produtos farmacêuticos, ainda não existem dados confiáveis sobre a sua absorção, distribuição, excreção e toxicidade na exposição oral (Skocaj et al. 2011), pelo que as agências governamentais devem reavaliar a segurança do TiO₂, e estabelecer um limite de ingestão máximo diário como medida de precaução (Jovanovic, 2014).

3.2. ALIMENTOS FUNCIONAIS À BASE DE CLORELA, ESPIRULINA E AURICULARIA

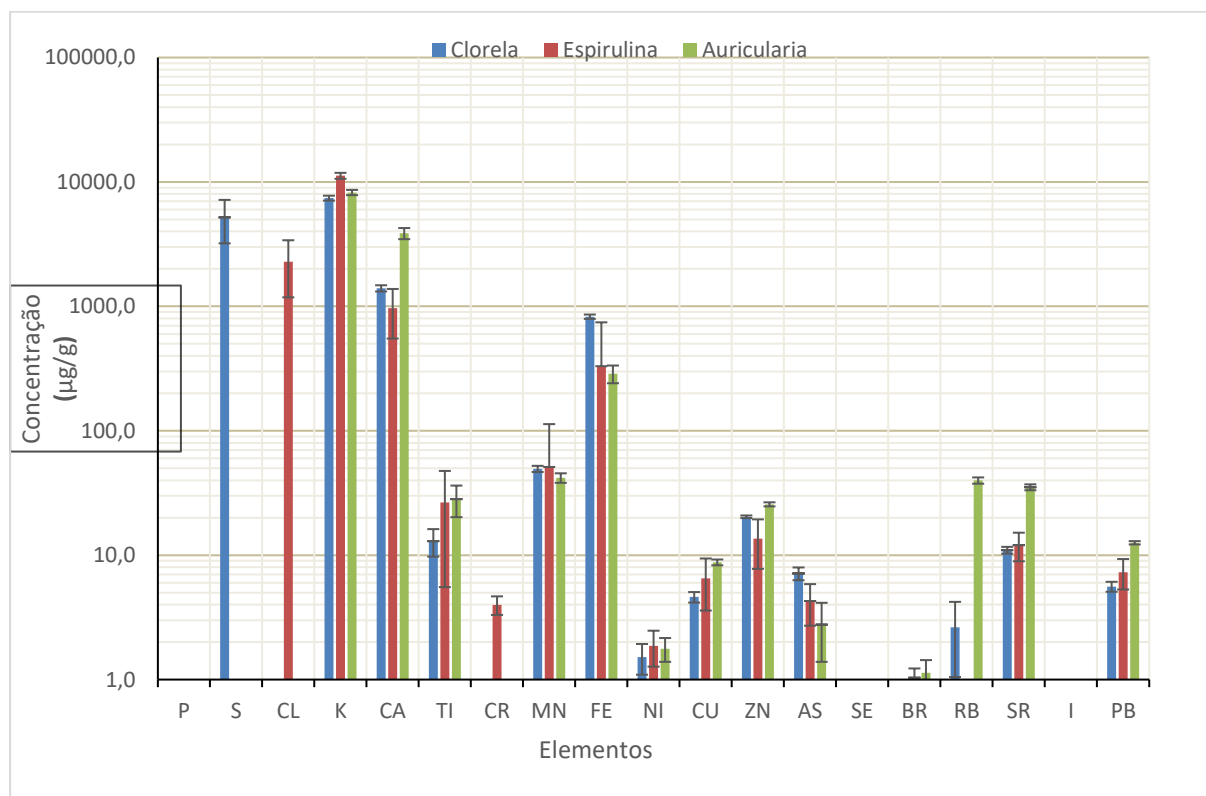


Figura 19- Concentração de minerais em Clorela, Espirulina e Auricularia; n=3

Pelo gráfico da Figura 19 e pela Tabela 16, pode-se observar que os minerais essenciais: potássio, cálcio, ferro, cobre e zinco estão presentes nas 3 amostras estudadas, o que está de acordo com a informação contida no rótulo do fornecedor “Biossamara” (Clorela, Espirulina), embora não existam valores expressos. Já o fornecedor “Shanyuan”(Auricularia), não menciona nenhum dos elementos citados. Os outros minerais essenciais encontrados foram: enxofre, presente apenas na Clorela da “Biossamara” e cloro e crómio na Espirulina da “Biossamara”. Não foi possível detetar fósforo e selénio, devido provavelmente aos limites de deteção do EDXFR, não significando contudo a ausência destes mesmos elementos nas amostras. Tokusoglu e Unal (2003) observaram que a Clorela é rica em fósforo (1761,5 mg). Além disso a USDA referencia a presença de fósforo para Espirulina e também para Auricularia.

Quanto ao potássio, a Clorela apresentou a menor concentração (7420 µg/g) e a Espirulina a maior concentração (11218 µg/g), cerca de 1.5 vezes superior. Esses dados confirmam o estudo de Tokusoglu e Unal (2003) que destaca a Espirulina como uma rica fonte de K com concentrações variando entre 13270 e 15040 µg/g.

Quanto ao cálcio, destaque para a Auricularia com uma concentração de 3862 µg/g. No que diz respeito às algas a USDA referencia para a *Chlorella pyrenoidosa* uma concentração de 3330 µg/g, enquanto Tokusoglu e Unal (2003) detetaram para a *Chlorelha vulgaris* 5937 µg/g, valores claramente superiores ao observado no presente estudo para *Chlorella pyrenoidosa* que foi de 1397 µg/g, evidenciando diferenças no grau de acumulação intra e inter-específicas. Os teores do elemento em Clorela e Espirulina não eram significativamente diferentes ($P \leq 0.05$).

Para o ferro, a Clorela apresentou a maior concentração (826 µg/g) contra 2590 µg/g detetada por Tokusoglu e Unal (2003), cerca de 3 vezes superior. Quanto ao cobre, as concentrações observadas na Clorela (4,6 µg/g) e Espirulina (7,0 µg/g) eram claramente superiores às concentrações detetadas por Tokusoglu e Unal (2003) que refere 0.6 mg/kg para a *Chlorella vulgaris* e teores variando entre 1,2 e 4,9 para *Spirulina platensis*. Já em relação ao zinco e manganês, para a Clorela, as concentrações detetadas no presente estudo foram cerca de 1.7 e 2.3 vezes superiores às detetadas por Tokusoglu e Unal (2003) respectivamente. Para a *Spirulina platensis* Tokusoglu e Unal (*op. cit.*) observou concentrações de zinco que variavam

entre 24,5 e 30,1 $\mu\text{g/g}$, enquanto o manganês apresentava uma variação entre 38,0 e 52,3 $\mu\text{g/g}$, teores em geral superiores aos do presente estudo.

Al-Dhabi (2013) ao estudar 25 amostras de *Spirulina* de venda livre com diferentes origens, observou que as concentrações mais elevadas de manganês e zinco, foram respetivamente de 2,25 e 6,22 $\mu\text{g/g}$ (peso seco), teores muito inferiores aos do presente trabalho – 51,0 $\mu\text{g/g}$ para o manganês e 14,0 $\mu\text{g/g}$ para o caso do Zn.

Uma vez que se desconhece o processamento utilizado na transformação das amostras, a presença de crómio, níquel e titânio ainda que geralmente em baixas concentrações, poderá estar relacionada com a moagem, já que a lâmina utilizada nesse processo pode ser constituída por esses elementos. Interessa salientar, contudo, o teor de titânio encontrado em Auricularia – 28,0 $\mu\text{g/g}$, que é demasiado elevado para ter origem no processo de moagem.

Tabela 16 - Concentrações de vários elementos minerais. Os valores são expressos em $\mu\text{g/g} \pm$ desvio padrão; n=3

Minerais	Clorela	Espirulina	Auricularia
K	7420 \pm 336b	11218 \pm 619a	8231 \pm 400b
Ca	1397 \pm 81b	965 \pm 415b	3862 \pm 396a
Fe	826 \pm 33a	330 \pm 413b	288 \pm 47b
Cu	4,6 \pm 0,4b	7,0 \pm 3,0a	9,0 \pm 0,5a
Zn	20 \pm 1,0b	14 \pm 6,0bc	26 \pm 1,0a
Mn	49 \pm 3,0a	BDL	42 \pm 4,0a
Ti	13 \pm 3,0b	27 \pm 21a	28 \pm 8,0a
As	7,0 \pm 0,8a	4,0 \pm 1,6b	2,8 \pm 1,4b

Concentrações médias, na mesma linha, seguidas de uma letra não-comum, são significativamente diferentes para um nível de significância de 95%; BDL = abaixo do limite de deteção.

Quanto ao arsénio e ao estrôncio, estão presentes em todas as amostras analisadas; já o rubídio está presente na Clorela e Auricularia e o chumbo apenas em Auricularia. Nenhum fornecedor informa no rótulo sobre a presença desses elementos. Como referido anteriormente, o rubídio

não é um nutriente reconhecido para qualquer organismo vivo; no entanto, os iões rubídio têm a mesma carga que os iões potássio e são ativamente absorvidos e tratados pelas células de maneira semelhante. Quanto ao arsénio, a *Auricularia* apresentou a menor concentração (2,8 µg/g) e a *Clorela* a maior concentração (7 µg/g), cerca de 2.5 vezes superior.

As concentrações de chumbo nas espécies estudadas estão muito próximas do limite de deteção, embora na *Auricularia* tenha sido observado 12,6 µg/g, valor ligeiramente acima do limite. Um estudo realizado em 2015 (Essien et al. 2015) analisou corpos frutíferos de cogumelos medicinais silvestres comestíveis (*Bondazewia berkeleyi*, *Auricularia auricula* e *Ganoderma lucidum*), quanto à presença de metabolitos secundários e concentrações de compostos tóxicos (Cd, Cr, Ni, Pb) e essenciais (Co, Cu, K, Li, Mn, Na, Zn); a *Auricularia auricula* apresentou a maior concentração (µg/g) de Pb (0,027) e Cr (0,005), enquanto no presente estudo a concentração de chumbo (µg/g) detetada para a *Auricularia polytricha* foi cerca de 467 vezes superior.

Tabela 17- Dose de ingestão diária de diferentes elementos, tendo como base as concentrações observadas em *Clorela*, *Espirulina* e *Auricularia* e as doses de ingestão diárias recomendadas pelos fornecedores.

Minerais	<i>Clorela</i> DDRF: 7g	<i>Espirulina</i> DDRF: 7g	<i>Auricularia</i> dose : 5g/dia	Legislação DDR/PDE
Ca	9,8 mg	6,8 mg	195 mg	600 mg
Ti	91 µg	189 µg	145 µg	8 µg
As	49,7 µg	30 µg	15 µg	15 µg
Pb	BDL	BDL	65 µg	5 µg

Conforme se verifica na Tabela 17, e tendo em atenção as concentrações observadas e as doses de consumo diária recomendadas pelos fornecedores (DDRF), ou quando esta não existe, a dose de ingestão diária de 5g/dia, para o cálcio todas as amostras apresentaram valores dentro das Dose Diária de Referência (DDR). Inversamente para o titânio, todas as amostras ultrapassam sobremaneira a DDR/PDE de 8 µg/dia, sendo que a *Auricularia* apresenta um valor cerca de 18 vezes superior, o que pode constituir um risco para a saúde pública.

Para o arsénio, a Auricularia na dose de ingestão diária de 5g, apresentaria uma concentração igual à DDR de 15 µg/dia. Já a Espirulina e Clorela apresentariam concentrações de 2.0 e 3.3 vezes superiores à DDR, respetivamente. Uma vez que a exposição crônica ao arsénio, mesmo em doses moderadas ainda pode ser tóxica, como já foi mencionado anteriormente, o consumo frequente dos 3 produtos constitui um risco para a saúde pública.

Em relação ao chumbo, a Auricularia para um consumo diário de 5g apresentaria uma concentração 13 vezes superior à DDR, o que pode constituir um risco para a saúde pública. No nosso caso não foi possível detetar chumbo em Clorela embora Golab e Smith (1992) tenham realçado a capacidade de absorção de chumbo a partir de soluções aquosas de *Chlorella vulgaris* comparativamente a *Chlamydomonas* spp. Um outro estudo que avaliou as propriedades de adsorção das microalgas Clorela (*Chlorella vulgaris*) e a Espirulina (*Arthrospira platensis*) mostrou que sistemas de biosorção utilizando células dessas algas representam alternativas promissoras para a remoção de metais pesados como chumbo e cádmio de ambientes aquáticos (Konig-Peter et al. 2015).

3.3.ALIMENTOS FUNCIONAIS À BASE DE NORI

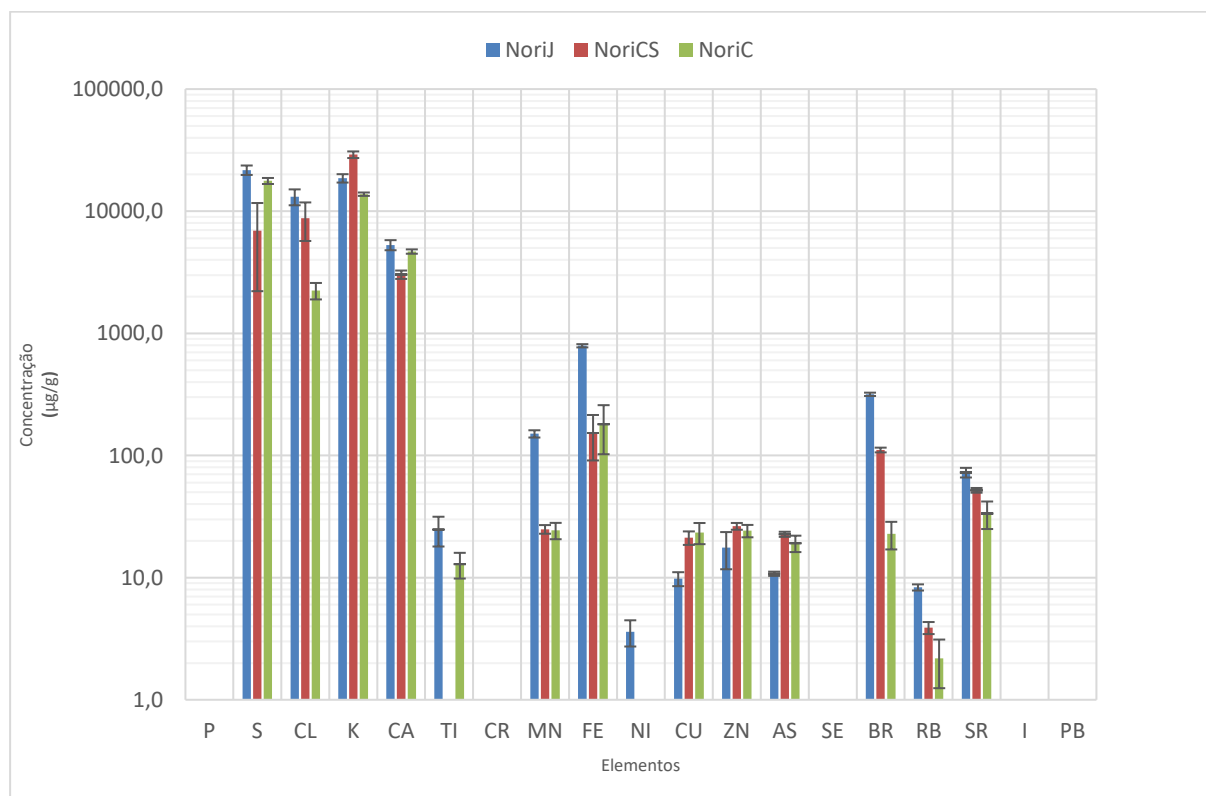


Figura 20- Concentração de minerais em Nori do Japão, Coreia do Sul e China

Pelo gráfico da Figura 20 e Tabela 18, pode-se observar que os minerais essenciais: enxofre, cloro, potássio, cálcio, manganês, ferro, cobre e zinco estão presentes nas 3 amostras estudadas, informação essa que não consta em nenhum dos rótulos dos fornecedores, que em relação a minerais só fazem menção à presença de sódio.

A Nori do Japão apresenta as concentrações mais elevadas de enxofre, cloro, cálcio, manganês e ferro, destacando-se o enxofre (21754 µg/g), cálcio (5297 µg/g) e ferro (792 µg/g); em relação ao potássio destaca-se a Nori da Coreia do Sul com 29,1 mg/g - a elevada concentração de potássio, faz com que as algas Nori também sejam utilizadas como substitutas do sal de cozinha. Em geral não existem diferenças significativas na composição entre as 3 algas para o zinco ($P \leq 0.05$) assim como entre a Nori do Japão e Nori da China para o cálcio, como também entre as algas Nori da Coreia do Sul e da China para ferro, cobre ($P \leq 0.05$).

A concentração em cálcio para as algas Nori (3031-5297 µg/g), está dentro dos limites de variação encontrados para o leite em pó em sete diferentes marcas - 2431-7228 µg/g (Wu et al. 2012). A USDA apresenta para as algas Nori secas os valores de 4000 µg/g de cálcio, o que é coerente com os valores do presente estudo. As algas vermelhas (*Chondrus crispus* e *Porphyra tennera*) obtidas na orla costeira Espanhola (Pontevedra) apresentaram concentrações em Ca de 4200 e 3900 µg/g, respectivamente (Ruperez, 2002), valores que estão dentro dos nossos limites de variação.

Para o ferro, a menor concentração detetada foi a da Nori da Coreia do Sul (153 µg/g) e a maior concentração foi a da Nori do Japão (792 µg/g), cerca de 11 vezes superior à concentração apresentada pela USDA (72 µg/g). As algas japonesas, *Porphyra yezoensis*, *Enteromorpha intestinalis* e *Hizikia fusiformis*, têm teores de ferro que chegam a 540 µg/g, segundo Yoshie et al. (1994), valor esse 1.3 vezes inferior à concentração de ferro da Nori do Japão detetada presente estudo.

Tabela 18- Concentrações de vários elementos minerais. Os valores são expressos em $\mu\text{g/g} \pm$ desvio padrão; $n=3$

Minerais	NoriJ	NoriCS	NoriC
S	$21754 \pm 1930a$	$6948 \pm 4733b$	$17723 \pm 1087a$
Cl	$13147 \pm 1957a$	$8760 \pm 3051a$	$2242 \pm 345b$
K	$18641 \pm 1470b$	$29075 \pm 1807a$	$13798 \pm 440b$
Ca	$5297 \pm 502a$	$3031 \pm 239b$	$4682 \pm 192a$
Fe	$792 \pm 24a$	$153 \pm 62b$	$180 \pm 78b$
Cu	$10 \pm 1,3b$	$21 \pm 3,0a$	$23 \pm 5,0a$
Zn	$18 \pm 6,0a$	$26 \pm 2,0a$	$24 \pm 3,0a$
As	$10,8 \pm 0,4b$	$22,7 \pm 1,1a$	$19 \pm 2,9a$

Concentrações médias, na mesma linha, seguidas de uma letra não-comum, são significativamente diferentes para um nível de significância de 95%; BDL = abaixo do limite de deteção.

As algas japonesas registadas no *Resource Council, Science and Technology Agency*, (2001) contêm concentrações de cobre que variam entre 10 e 86 $\mu\text{g/g}$. No presente estudo as algas Nori apresentaram concentrações de cobre variando entre 10-23 $\mu\text{g/g}$, sendo que o teor mais baixo foi observado na *Ulva* spp. (NoriJ) valor inferior ao detetado na *Ulva rigida* (34 $\mu\text{g/g}$) por Kisten et al. (2016), enquanto Rupérez (2002) aponta para concentrações $<5 \mu\text{g/g}$ em *Porphyra tenera*, teor cerca de 4 vezes inferior às concentrações verificadas em NoriCS e NoriC (*Porphyra* spp.).

Quanto aos minerais tóxicos ou sem especificação quanto à toxicidade, o arsénio, bromo, rubídio e estrôncio estão presentes nas 3 amostras de analisadas; já o titânio está presente na Nori do Japão e Nori da Coreia do Sul e o níquel somente na Nori do Japão. Nenhum fornecedor informa no rótulo sobre a presença desses minerais.

Em relação ao arsénio, as concentrações variaram entre 10,8 e 22,7 $\mu\text{g/g}$ para a Nori do Japão e Nori da Coreia do Sul, respectivamente, valores esses que podem tornar-se tóxicos mediante a dose de ingestão diária do respetivo suplemento. Para o bromo, rubídio e estrôncio, que não possuem doses de referência na legislação, a Nori do Japão foi a que apresentou a maior concentração para os 3 elementos, 320 $\mu\text{g/g}$, 8,5 $\mu\text{g/g}$, 73 $\mu\text{g/g}$ respectivamente.

Para o titânio, a Nori Japonesa (25 µg/g) apresentou concentração 1,9 vezes superior à Nori da China (13 µg/g). Uma vez que se desconhece o processamento utilizado na transformação das amostras, a presença de titânio poderá estar relacionada com a moagem, já que a lâmina utilizada nesse processo pode ser constituída por esse elemento.

Tabela 19- Dose de ingestão diária de diferentes elementos, tendo como base as concentrações observadas na alga Nori e as doses de ingestão diárias de 5 g/dia.

Elementos Minerais	NoriJ dose:5g/dia	NoriCS dose:5g/dia	NoriC dose:5g/dia	Legislação DDR/PDE
Ca	30 mg	15,5 mg	23,5 mg	600 mg
Ti	125 µg	BDL	65 µg	8 µg
As	55 µg	100 µg	115 µg	15 µg
S	110mg	90mg	35mg	-----

Conforme se verifica na Tabela 19, para o cálcio todas as amostras apresentaram valores dentro das DDR, com destaque para a Nori do Japão, cujo consumo para essa dose representa 5% da DDR. Em relação ao titânio, excetuando a Nori da Coreia do Sul, as concentrações ultrapassam sobremaneira a PDE de 8 µg/dia, sendo que a Nori do Japão apresenta um valor cerca de 16 vezes maior (125 µg/dia) e a Nori da China apresenta um valor cerca de 8 vezes maior (65 µg/dia), o que pode constituir um risco para a saúde pública.

Para o arsénio, todas as 3 algas Nori ultrapassam o limite de 15 µg/dia da Agência Europeia do Medicamento. A Nori do Japão (55 µg/dia), cerca de 4 vezes, a Nori da Coreia do Sul (100 µg/dia), cerca de 7 vezes e a Nori da China (115 µg/dia), cerca de 8 vezes, respetivamente. Por se tratarem de alimentos, que eventualmente até podem ser consumidos diariamente, e uma vez que não há nenhuma referência por parte dos fornecedores em relação à presença de arsénio nas algas Nori comercializadas, a exposição crónica, mesmo em doses moderadas, pode constituir um risco para a saúde pública. Há também que considerar que essas algas são comercializadas em embalagens que vão desde 11 g a 20 g, pelo que o valor de consumo diário de 5 g pode ser facilmente ultrapassado - conforme informação dos fornecedores, as algas Nori, vendidas tostadas e secas, são tradicionalmente utilizadas na confecção do “Sushi” e também,

saladas molhos e sopas, recomendando que se aproveite a água da demolha, agravando ainda mais a exposição.

3.4.ALIMENTOS FUNCIONAIS À BASE DE ALGAS TRADICIONAIS

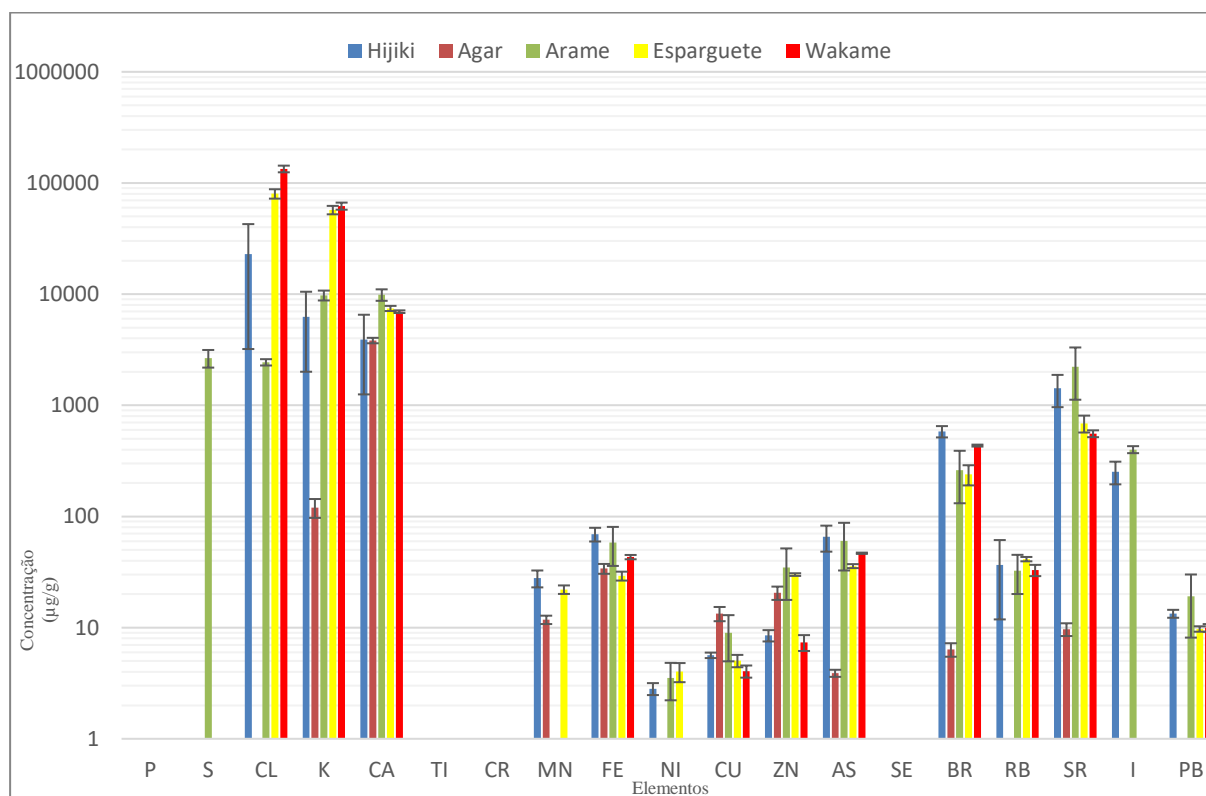


Figura 21- Concentração de minerais em Algas Hjiki, Agar Agar, Arame, Esparguete do Mar e Wakame

Pelo gráfico da Figura 21 e Tabela 20, pode-se observar que os minerais essenciais: potássio, cálcio, ferro, cobre e zinco estão presentes nas 5 amostras estudadas. Os outros minerais essenciais encontrados foram: enxofre na Arame, cloro (Hijiki, Arame, Esparguete do Mar, Wakame), manganês (Hijiki, Agar, Esparguete do Mar) e iodo (Hijiki, Arame). Excetuando o sódio, não há qualquer informação de outros minerais em nenhum dos rótulos dos fornecedores.

Para o cálcio, todas as algas apresentam concentrações semelhantes ou superiores às encontradas no leite em pó em sete diferentes marcas - 2431-7228 µg/g (Wu et al. 2012) sendo que a Arame do Japão apresentou a maior concentração (9880 µg/g). O Departamento de Agricultura dos Estados Unidos da América (USDA) refere para a Arame do Japão, uma concentração para o cálcio de 10000 µg/g, o que coincide com a concentração encontrada no

presente estudo. Já para a Hijiki do Japão, a USDA apresenta o valor de 17800 µg/g, cerca de 4 vezes o valor da concentração detetada para a Hijiki no presente estudo. Um estudo realizado por Norziah e Ching (2000) detetou uma concentração de 651 mg/g de cálcio na *Gracillaria changii* cultivada na Malásia, o que corresponde a cerca de 170 vezes a concentração detetada neste estudo para a *Gracillaria verrucosa*.

Quanto ao potássio, destaca-se a elevada concentração das algas, Esparguete do Mar (57245 µg/g) e a Wakame do Japão (62066 µg/g). Para as algas Arame e Hijiki, a USDA apresenta concentrações de potássio superiores em cerca de 1.3 e 4 vezes respectivamente, comparadas às concentrações encontradas neste estudo. Já para a alga Agar a diferença é bastante elevada, a USDA apresenta uma concentração cerca de 94 vezes superior ao valor da concentração neste estudo.

As concentrações de cálcio e potássio em algas castanhas (*Fucus vesiculosus*, *Laminaria digitata* e *Undaria pinnatifida*) e vermelhas (*Chondrus crispus* e *Porphyra tennera*) recolhidas na costa oeste Espanhola, variaram entre 3,9-10,1 e 31,8-115,8 mg/g, respetivamente (Ruperez, 2002), teores que correspondem aos perfis das concentrações detetadas para as 5 algas analisadas no presente estudo.

Em relação ao ferro, a maior concentração detetada foi na Hijiki do Japão (69 µg/g). A USDA apresenta concentrações superiores às detetadas no presente estudo para Arame (2 vezes), Agar (6 vezes) e Hijiki (9.7 vezes). Para o zinco, a maior concentração detetada foi na Arame do Japão (35 µg/g). Em relação à Wakame a concentração encontrada no presente estudo (7 µg/g) foi 1,8 vezes superior à apresentada pela USDA, já para a alga Agar, a USDA apresenta um valor cerca de 3 vezes superior ao detetado no presente estudo.

Yoshie et al. (1999) verificaram que as algas de origem japonesa, *Porphyra yezoensis*, *Enteromorpha intestinalis* e *Hizikia fusiformis*, apresentavam teores de ferro e zinco que variavam entre 91,2 e 544 µg/g no caso do ferro, e entre 8,2 e 52,4 µg/g, no caso do zinco. No presente estudo, observou-se para *Hizikia fusiformis* uma concentração de 69 µg/g de ferro, e 36 µg/g de zinco, enquanto para a *Porphyra* spp os teores de ferro variaram entre 153 e 180 µg/g para a NoriCS e NoriC, respetivamente; os teores de zinco para as mesmas algas eram praticamente idênticos – 26 µg/g (NoriCS) e 24 µg/g (NoriC).

Quanto ao fósforo, apesar da indicação da presença do elemento pela USDA para as algas Wakame e Agar, o elemento não foi detetado no presente estudo.

Em relação ao cloro (na forma de cloreto), destacam-se as elevadas concentrações para as algas Hijiki do Japão (22939 µg/g), Esparguete do Mar, da Espanha (80095 µg/g) e Wakame do Japão (134050 µg/g). Para o iodo, tanto a Hijiki (253 µg/g) quanto a Arame (400 µg/g) apresentam elevadas concentrações, o que dependendo da dose diária de consumo, pode constituir um risco para a saúde pública.

Tabela 20- Concentrações de vários elementos minerais. Os valores são expressos em µg/g ± desvio padrão; n=3.

Mineral	Hijiki	Agar	Arame	Esparguete do Mar	Wakame
Cl	22939 ± 19731c	BDL	2440 ± 159d	80095 ± 7777b	134050 ± 9243a
K	6260 ± 4256b	120 ± 23c	9770 ± 997b	57245 ± 4980a	62066 ± 4551a
Ca	3892 ± 2638c	3830 ± 215c	9879 ± 1168a	7447 ± 397b	6958 ± 190b
Fe	69 ± 10a	34 ± 3,0c	58 ± 22ab	29 ± 3,0c	43 ± 2,0b
Zn	36 ± 2,0a	21 ± 3,0b	35 ± 17ab	30 ± 1,0a	7,0 ± 1,0c
I	253 ± 58b	BDL	400 ± 29a	BDL	BDL
As	66 ± 17a	3,9 ± 0,3d	60 ± 28ab	36 ± 1,5c	47,0 ± 0,6b
Pb	13 ± 1,0b	BDL	19 ± 11a	9,7 ± 0,5b	10,0 ± 0,8b

Concentrações médias, na mesma linha, seguidas de uma letra não-comum, são significativamente diferentes para um nível de significância de 95%; BDL = abaixo do limite de deteção.

Quanto aos minerais tóxicos ou sem especificação quanto à toxicidade, o arsénio, bromo e estrôncio estão presentes nas 5 amostras analisadas. Os outros detetados foram: níquel (Hijiki, Arame, Esparguete do Mar), rubídio e chumbo (Hijiki, Arame, Esparguete do Mar, Wakame). Nenhum fornecedor informa no rótulo sobre a presença desses minerais.

Em relação ao arsénio, excetuando a Agar com origem em Espanha (3,9 µg/g), todas as outras 4 algas apresentaram concentrações elevadas: Esparguete do Mar (36 µg/g), Wakame (47 µg/g), Arame (60 µg/g) e Hijiki (66 µg/g), podendo constituir um risco para a saúde pública. Para o Chumbo, observaram-se as seguintes concentrações: Esparguete do Mar (9,7 µg/g), Wakame (10 µg/g), Hijiki (13 µg/g) e Arame (19 µg/g).

Tabela 21- Dose de ingestão diária de diferentes elementos, tendo como base as concentrações observadas nas diferentes algas, e as doses de ingestão diárias de 5 g/dia.

Minerais	Hijiki dose:5 g/dia	Agar dose:5 g/dia	Arame dose:5 g/dia	Esparguete dose:5 g/dia	Wakame dose:5 g/dia	Legislação DDR/PDE
Cl	115 mg	BDL	12,5 mg	400,5 mg	675 mg	800 mg
Ca	20 mg	19,5 mg	50 mg	37,5 mg	35 mg	600 mg
Pb	70 µg	BDL	100 µg	50 ug	50 ug	5 µg
As	350 µg	19,5 µg	305 µg	180 µg	235 ug	15 µg
I	1300 µg	BDL	2000 µg	BDL	BDL	150 µg

Conforme se verifica na Tabela 21, em relação ao cloro, a *Himanthalia elongata* vulgarmente designada Esparguete do Mar (origem: Espanha), para a dose de consumo de 5g/dia, ter-se-ia uma ingestão diária que chega a 50% da DDR (800 mg/dia) enquanto a Wakame do Japão atinge os 84% da DDR (Tabela 21). O excesso de cloreto é normalmente excretado na urina, suor e intestinos, mas pode desencadear a retenção de líquidos e pressão sanguínea elevada.

Para o cálcio, como já foi mencionado, a concentração para todas as algas chega a ser superior à do leite em pó, com especial destaque para a Arame do Japão que na dose de 5 g/dia, chega a atingir 8,33% da DDR (600 mg/dia). Quanto ao iodo, as algas Hijiki e Arame, para a dose de 5g/dia atingem valores cerca de 9 vezes e 13 vezes o valor da DDR (150 µg/dia) respectivamente, o que pode implicar risco para saúde pública, uma vez que a ingestão de iodo em concentrações elevadas pode causar os mesmos sintomas que a deficiência do mesmo, incluindo bócio, níveis elevados de TSH e hipotireoidismo, isto porque o excesso de iodo em indivíduos suscetíveis inibe a síntese de hormonas da tiróide e aumenta a estimulação do TSH, o que pode produzir bócio (Pennington 1990; Institute of Medicine 2001).

Para o chumbo, excetuando a alga Agar, todas as outras 4 algas apresentam valores bastante elevados em relação à PDE (5 µg/dia), sendo que para as doses de 5 g/dia, a Hijiki apresenta concentração cerca de 14 vezes a PDE, a Arame 20 vezes, a Esparguete do Mar e a Wakame 10 vezes, respectivamente. Considerando-se que a absorção de chumbo nos seres humanos está na maioria dos casos ligada à alimentação, a ingestão diária de um adulto é em média entre 0,1 a 2 mg de chumbo, sendo que somente cerca de 10% é absorvido pelo organismo; entretanto, esse percentual pode aumentar muito nas crianças chegando até cerca de 40% (Bruening, 1999), principalmente se houver prevalência de açúcares e carência de cálcio, ferro e fósforo na dieta. A situação pode ficar ainda mais séria uma vez que todas as algas pertencentes a este grupo analisado são consumidas normalmente como alimentos, sem restrição da quantidade e da forma de preparo, o que poderia amenizar possíveis efeitos tóxicos.

Finalmente quanto ao arsénio, a situação ainda é mais alarmante, uma vez que todas as algas apresentaram valores acima da PDE de 15 µg/dia para um consumo diário do(s) suplemento(s) de 5 g - a Agar cerca de 1,3 vezes a PDE, a Esparguete do Mar 12 vezes, a Wakame 16 vezes, a Arame 20 vezes e a Hijiki 22 vezes, o que constitui um possível risco para a saúde pública. Embora as concentrações por nós observadas se refiram à concentração total de arsénio, interessa salientar que a concentração de 0.1 mg/kg de arsénio inorgânico, em alimentos marinhos, excluindo peixes, é considerada realista para calcular a exposição à dieta humana (EFSA, 2009). Saliente-se contudo, que os indivíduos que consomem grande quantidade de suplementos com base em algas podem ter uma exposição ao arsénio inorgânico de 4 µg/kg de peso corporal por dia, o que conduz a um valor de 0.26 mg de ingestão diária, para um peso corporal de 65 kg.

Num estudo que analisou os teores de arsénio total e inorgânico de 31 algas marinhas disponíveis para venda a retalho, observou-se que as concentrações de arsénio total variaram entre 18 e 124 mg/kg. O arsénio inorgânico foi encontrado apenas nas nove amostras da alga marinha hijiki, em concentrações que variavam entre 67-96 mg/kg. Uma vez que o consumo de hijiki pode aumentar significativamente a exposição alimentar ao arsénio inorgânico, a Agência Alimentar do Reino Unido emitiu um comunicado alertando os consumidores para evitarem o consumo desta alga (Rose et al. 2007).

3.5.AVALIAÇÃO GERAL DOS ALIMENTOS FUNCIONAIS (ALGAS E FUNGO)

Numa avaliação geral de todos os 16 alimentos funcionais analisados neste estudo quanto às concentrações, pode-se observar que o alimento funcional com maiores concentrações de minerais essenciais e também com maiores concentrações de minerais potencialmente tóxicos é a alga Kelp da Irlanda (KelpI), já a Agar Agar com origem em Espanha (Agar) é o alimento funcional que apresenta as concentrações mais baixas quer de minerais essenciais, quer de minerais potencialmente tóxicos. Olhando para o grupo ao qual pertence cada uma das amostras, observou-se o seguinte:

✓GRUPO 1- Algas Kelp: alimento funcional com maiores concentrações de minerais essenciais e de minerais potencialmente tóxicos - alga Kelp da Irlanda (KelpI).

✓GRUPO2- Algas Nori: alimento funcional com maiores concentrações de minerais essenciais e com maiores concentrações de minerais potencialmente tóxicos - alga nori Verde do Japão (NoriJ).

✓GRUPO 3- Clorela, Espirulina e Auricularia: alimento funcional com maiores concentrações de minerais essenciais e com maiores concentrações de minerais potencialmente tóxicos - fungo Auricularia da China (Auricularia).

✓GRUPO 4: Hijiki, Arame, Agar Agar, Esparguete do Mar e Wakame: alimento funcional com maiores concentrações de minerais essenciais: alga Esparguete do Mar da Espanha (Esparguete); alimento funcional com maiores concentrações de minerais potencialmente tóxicos: alga Hijiki do Japão (Hijiki).

À parte do GRUPO 4, houve uma coincidência entre o alimento funcional com maior concentração de minerais essenciais e o com maior concentração de minerais potencialmente tóxicos, fato este que já era suposto, uma vez que estes alimentos, a maioria à base de algas, funcionam como espécies de “esponja”, absorvendo praticamente tudo o que o ambiente externo lhes proporciona, razão pela qual as condições de cultivo, transformação, conservação, transporte, armazenamento, distribuição e inclusive as condições de preparo na comida, são variáveis que podem influenciar na presença ou não de determinados elementos minerais nesse tipo de alimento.

Finalmente na Tabela 18, apresenta-se para cada componente mineral avaliado, as concentrações e os correspondentes alimentos funcionais onde foram detetadas, em ordem

decrecente. Pode-se observar por exemplo, que o iodo foi detetado em 7 dos 16 alimentos funcionais analisados, com concentrações variando entre 163 $\mu\text{g/g}$ para a alga Kelp do Canadá (KelpC) e 2.273 $\mu\text{g/g}$ para a alga kombu do Japão (KelpJ), confirmando-se a prevalência do iodo maioritariamente nas Kelp, mas também nas algas Arame e Hijiki.

O chumbo foi detetado em 10 dos 16 alimentos analisados e os teores acima do limite de deteção variaram entre 10 $\mu\text{g/g}$ para a Wakame do Japão e 19 $\mu\text{g/g}$ para a alga Arame do Japão. A presença deste mineral em doses tão elevadas confirma claramente que as algas edíveis podem ser um vetor para a transferência de metais tóxicos para os seres humanos, especialmente se forem colhidas de habitats contaminados (Wells et al. 2016).

Em relação ao arsénio, foi detetado em todos os 16 alimentos funcionais analisados, com concentrações variando entre 2,8 $\mu\text{g/g}$ para o fungo *Auricularia* da China (*Auricularia*) e 66 $\mu\text{g/g}$ para a alga Hijiki do Japão (*hijiki*). Num estudo realizado por De la Rocha et al. (2009), algumas amostras de algas marinhas Nori (*Porphyra*) e Kelp (*Laminaria*) da França, Espanha, Coreia e Japão foram analisadas, tendo a *Laminaria* apresentado sempre, as concentrações mais elevadas de arsénio comparativamente com as verificadas na *Porphyra*, o que é concordante com os resultados presente estudo.

Há que se considerar, entretanto, que o arsénio inorgânico é quase indetetável na maioria das algas comestíveis, à exceção das algas hijiki, conforme referido por Rose et al. (2007). Nakamura et al. (2008) analisou o risco de cancro representado pela ingestão de arsénio inorgânico (iAs) através do consumo de algas marinhas hijiki para catorze famílias no Japão. O consumo médio diário de hijiki foi estimado em 6,5 g/dia (variação = 1,1-14 g/dia; mediana = 5,5 g/dia). Com base nesses dados, o risco médio de cancro de pele por meio do consumo de hijiki foi calculado e excedeu o nível considerado aceitável. A conclusão final do estudo foi que o risco para a ocorrência de outros cancros (bexiga, pulmão, etc.), através do consumo de algas marinhas hijiki, também é elevado. Como mencionado anteriormente, a presença de minerais essenciais ou não-essenciais nas algas comestíveis depende de múltiplos fatores embora o modo de preparação possa reduzir em proporções variáveis a dose ingerida - um estudo demonstrou que a imersão com água e cozimento são eficazes para a remoção de arsénio da alga Hijiki (Ichikawa et al. 2006).

Finalmente observa-se que há uma prevalência em doses consideráveis de elementos que não têm recomendação de dose de consumo na legislação por aparentemente não representarem risco para a saúde pública. De entre eles, destacam-se os seguintes minerais:

✓ **Enxofre (S)**, detetado em 8 alimentos, principalmente nas algas Kelp do Canadá (10,48 mg/g), Kelp Irlanda (14,4 mg/g), Nori da China (17,7 mg/g) e Nori do Japão (21,8 mg/g). O enxofre está presente nas células de todos os tecidos, é considerado um elemento essencial, principalmente por fazer parte da constituição do aminoácido metionina, que auxilia o início da tradução do RNA. Para além disso, protege o organismo de substâncias tóxicas. É encontrado em inúmeros alimentos como brócolos, couve-flor, repolho, pescados, lacticínios e na gema dos ovos. A deficiência de enxofre no organismo pode levar, entre outras consequências, ao enfraquecimento das unhas e cabelo, problemas nas articulações, assim como pode conduzir a uma secreção biliar incorreta e distúrbios no sistema nervoso (Almeida, 2007). A DDR para o enxofre não é especificada. O consumo excessivo de enxofre através dos alimentos não é considerado tóxico, seu excesso é eliminado pelo corpo através da urina.

✓ **Bromo (Br)**, detetado em 15 alimentos, principalmente nas algas Kelp do Japão (432 µg/g), Wakame (434 µg/g, Kelp da Irlanda (551 µg/g), Kelp do Canadá (557 µg/g) e Hijiki do Japão (582 µg/g). O bromo é considerado um elemento químico essencial para o organismo humano; apesar de ainda não serem conhecidas as suas funções exatas, sendo a sua concentração encontrada em níveis traço. Estudos revelaram que o elemento desempenha um papel importante no normal desenvolvimento e arquitetura dos tecidos celulares, por ser um dos constituintes do colagénio IV. O bromo encontra-se em estado líquido à temperatura ambiente, é altamente tóxico e, mesmo em pequenas quantidades (cerca de 10 mg/kg), pode causar problemas imediatos à saúde. Apesar disso, alguns dos seus compostos têm sido utilizados para o tratamento contra a epilepsia. Alimentos como algumas farinhas, conservantes e corantes contêm elevados níveis de bromo (McCall et al. 2014).

✓ **Rubídio (Rb)**, detetado em 14 alimentos, principalmente nas algas Arame do Japão (32,6 µg/g), Wakame do Japão (33 µg/g), Hijiki do Japão (37 µg/g), fungo Auriculária da China (40 µg/g) e alga Esparguete do Mar da Espanha (41,4 µg/g). O Rubídio é um elemento bastante abundante na crosta terrestre e está presente em concentrações até 310 mg/kg. A ingestão pode provocar ganho de peso, diarreia, náuseas, ataxia, irritação (Placidi et al. 1988). Os iões não são

particularmente tóxicos - uma pessoa de 70 kg contém, em média, 0,36 g de rubídio, e um aumento desse valor de 50 a 100 vezes não mostrou efeitos negativos em pessoas testadas, embora seja possível uma substituição parcial do potássio pelo rubídio. De fato, um estudo com ratos mostrou que quando mais de 50% do potássio no tecido muscular foi substituído pelo rubídio, os ratos morreram (Canavese et al. 2001).

✓**Estrôncio (Sr)**, presente em todas os 16 alimentos principalmente nas algas Kelp do Canadá (648 µg/g), Kelp da Irlanda (687 µg/g), Esparguete da Espanha (689 µg/g), Hijiki do Japão (1420 µg/g) e Arame do Japão (2218 µg/g). O estrôncio desempenha um papel vital na saúde dos ossos, funcionando ao lado do cálcio para aumentar a densidade óssea, ao mesmo tempo que diminui a taxa de perda óssea. Um estudo realizado na Finlândia demonstrou que o conteúdo de estrôncio dos alimentos tem uma correlação altamente significativa com o conteúdo de cálcio. Nenhum problema especial foi evidente no estrôncio na dieta na Finlândia (Varo et al. 1982). O teor de estrôncio dos alimentos finlandeses foi analisado e a ingestão média diária de estrôncio estimada de acordo com as estatísticas nacionais de consumo alimentar foi de 1,9 mg/dia por pessoa, o que está dentro da faixa de ingestão encontrada em outros países industrializados. As fontes mais importantes foram produtos lácteos (35%), legumes e frutas (32%).

Tabela 22- Ranking da concentração detetada nas amostras para cada elemento mineral (valores médios expressos em µg/g).

fósforo	Alimento	enxofre	Alimento	cloro	Alimento	potássio	Alimento	cálcio	Alimento	titânio	Alimento
53 196	KelpS	21 754	NoriJ	134 050	Wakame	62 066	Wakame	33 193	KelpS	86	KelpJ
BDL	KelpC	17 723	NoriC	80 095	Esparguete	57 245	Esparguete	9 970	KelpI	34	KelpI
BDL	KelpB	14 390	KelpI	38 209	KelpJ	29 075	NoriCS	9 879	Arame	28	Auricularia
BDL	KelpI	10 484	KelpC	22 939	Hijiki	22 641	KelpJ	8 685	KelpB	27	KelpS
BDL	KelpJ	6 948	NoriCS	21 240	KelpC	18 641	NoriJ	8 216	KelpC	27	Espirulina
BDL	Clorela	5 191	Clorela	19 194	KelpB	16 996	KelpI	7 447	Esparguete	25	KelpB
BDL	Espirulina	3 469	KelpS	16 679	KelpI	15 099	KelpC	6 958	Wakame	25	NoriJ
BDL	Auricularia	2 665	Arame	13 147	NoriJ	14 755	KelpB	5 297	NoriJ	13	Clorela
BDL	NoriJ	BDL	KelpB	8 760	NoriCS	13 798	NoriC	5 186	KelpJ	13	NoriC
BDL	NoriCS	BDL	KelpJ	2 580	KelpS	11 218	Espirulina	4 682	NoriC	BDL	KelpC
BDL	NoriC	BDL	Espirulina	2 440	Arame	9 770	Arame	3 892	Hijiki	BDL	NoriCS
BDL	Hijiki	BDL	Auricularia	2 290	Espirulina	8 231	Auricularia	3 862	Auricularia	BDL	Hijiki
BDL	Agar	BDL	Hijiki	2 242	NoriC	7 420	Clorela	3 830	Agar	BDL	Agar
BDL	Arame	BDL	Agar	BDL	Clorela	6 260	Hijiki	3 031	NoriCS	BDL	Arame
BDL	Esparguete	BDL	Esparguete	BDL	Auricularia	2 807	KelpS	1 397	Clorela	BDL	Esparguete
BDL	Wakame	BDL	Wakame	BDL	Agar	120	Agar	965	Espirulina	BDL	Wakame

crômio	Alimento	mangnês	Alimento	ferro	Alimento	níquel	Alimento	cobre	Alimento	zinco	Alimento
10	KelpI	151	NoriJ	826	Clorela	6	KelpB	23	NoriC	36	KelpC
7	KelpB	51	Espirulina	792	NoriJ	4	Esparguete	21	NoriCS	35	Arame
4	Espirulina	49	Clorela	404	KelpC	4	NoriJ	13	Agar	30	Esparguete
BDL	KelpC	42	Auricularia	381	KelpI	4	Arame	11	KelpJ	28	KelpI
BDL	KelpS	28	Hijiki	330	Espirulina	3	Hijiki	10	NoriJ	28	KelpB
BDL	KelpJ	25	NoriCS	288	Auricularia	3	KelpI	9	Arame	26	NoriCS
BDL	Clorela	24	NoriC	180	NoriC	2	KelpC	9	Auricularia	26	Auricularia
BDL	Auricularia	22	Esparguete	153	NoriCS	2	KelpJ	6	Espirulina	24	NoriC
BDL	NoriJ	20	KelpI	116	KelpB	2	KelpS	6	Hijiki	21	Agar
BDL	NoriCS	19	KelpC	71	KelpS	2	Espirulina	5	Esparguete	20	Clorela
BDL	NoriC	17	KelpB	69	Hijiki	2	Auricularia	5	Clorela	18	NoriJ
BDL	Hijiki	12	Agar	58	Arame	2	Clorela	4	Wakame	14	Espirulina
BDL	Agar	5	KelpS	43	Wakame	BDL	NoriCS	4	KelpC	9	KelpJ
BDL	Arame	BDL	KelpJ	34	Agar	BDL	NoriC	4	KelpI	9	Hijiki
BDL	Esparguete	BDL	Arame	29	KelpJ	BDL	Agar	4	KelpB	7	KelpS
BDL	Wakame	BDL	Wakame	29	Esparguete	BDL	Wakame	3	KelpS	7	Wakame

arsénio	Alimento	bromo	Alimento	rubídio	Alimento	estrôncio	Alimento	iodo	Alimento	chumbo	Alimento
65	Hijiki	582	Hijiki	41	Esparguete	2 218	Arame	2 273	KelpJ	19	Arame
60	KelpJ	556	KelpC	40	Auricularia	1 420	Hijiki	860	KelpS	13	Hijiki
60	Arame	551	KelpI	37	Hijiki	689	Esparguete	549	KelpB	13	Auricularia
47	Wakame	434	Wakame	33	Wakame	687	KelpI	489	KelpI	10	Wakame
40	KelpI	432	KelpJ	33	Arame	640	KelpC	400	Arame	10	Esparguete
36	Esparguete	386	KelpB	14	KelpJ	582	KelpB	253	Hijiki	9	KelpI
34	KelpC	317	NoriJ	11	KelpI	556	Wakame	163	KelpC	8	KelpC
29	KelpB	261	Arame	9	KelpC	362	KelpJ	BDL	Clorela	8	KelpB
23	NoriCS	240	Esparguete	8	KelpB	83	KelpS	BDL	Espirulina	7	Espirulina
19	NoriC	111	NoriCS	8	NoriJ	73	NoriJ	BDL	Auricularia	6	Clorela
11	NoriJ	46	KelpS	4	NoriCS	52	NoriCS	BDL	NoriJ	BDL	KelpS
9	KelpS	23	NoriC	3	Clorela	35	Auricularia	BDL	NoriCS	BDL	KelpJ
7	Clorela	6	Agar	2	NoriC	34	NoriC	BDL	NoriC	BDL	NoriJ
4	Espirulina	1	Auricularia	1	KelpS	12	Espirulina	BDL	Agar	BDL	NoriCS
4	Agar	1	Espirulina	BDL	Espirulina	11	Clorela	BDL	Esparguete	BDL	NoriC
3	Auricularia	BDL	Clorela	BDL	Agar	10	Agar	BDL	Wakame	BDL	Agar

4. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos no presente trabalho, o potencial efeito benéfico do consumo de alguns dos alimentos funcionais pode ser anulado pela presença de elementos tóxicos contaminantes, principalmente chumbo e arsénio, para além da elevada concentração de iodo que sendo um elemento fundamental, pode constituir um possível risco para a saúde pública devido às elevadas concentrações detetadas.

Grande parte dos produtos comercializados tanto pela Internet quanto no mercado abastecedor vem de países fora da União Europeia, regulados por diferentes legislações e controlos, o que torna necessária uma fiscalização mais rigorosa no momento em que esses produtos entram no mercado nacional.

A legislação Europeia no que se refere a géneros alimentares carece de definições mais claras e atualizadas. Em Portugal a situação ainda é mais confusa, pois os produtos alimentares são regulados pela DGAV e os medicamentos pela Infarmed. O que sucede é que hoje em dia, não é necessária autorização da DGAV para um produto ser comercializado em Portugal, desde que o mesmo esteja numa lista de produtos alimentares que já eram considerados alimentos e/ou suplementos antes de maio de 1997. Nesse contexto, produtos que no seu país de origem são classificados como suplementos alimentares, nutracêuticos ou até mesmo medicamentos entram em Portugal muitas vezes classificados como alimentos. Por exemplo o “*Ginkgo Biloba*” que na Alemanha é um medicamento, entra em Portugal como alimento, isto porque a sua matriz alimentar já era um alimento antes de maio de 1997. A consequência desse fato é que muitos produtos acabam por ser comercializados em Portugal sem passar pelo crivo de regras mais apertadas, como por exemplo, sem a necessidade de terem uma alegação de saúde com base científica sólida e bem fundamentada, bem como ensaios clínicos que a apoiem.

Além disso, a rotulagem desses produtos é mais simplificada, não havendo obrigação de referenciar doses, contra-indicações, efeitos secundários e muitas vezes são também isentos de declarações nutricionais mais detalhadas. Quem acaba sendo mais prejudicado é o consumidor, que muitas vezes assume atitudes arriscadas por falta de esclarecimentos sobre o que está a consumir e quais os benefícios e/ou consequências que determinado produto pode acarretar, bem como a forma de os consumir. Uma vez que os efeitos pretendidos na fisiologia humana não têm supervisão médica, as doses de ingestão recomendadas pelos fornecedores, podem conduzir em alguns casos a efeitos tóxicos, inclusive já relatados na literatura científica.

A busca de novas fontes alimentares com características nutricionais que possam substituir as fontes atuais tem conduzido a uma adesão cada vez maior ao consumo de algas, embora nas culturas orientais elas sejam parte integrante da dieta. Porém, a adesão em massa à utilização das algas como alimento depende ainda de muitos esclarecimentos científicos no que se refere às suas características nutricionais, desde a sua composição em termos da presença de compostos bioativos, até à composição mineral, sem esquecer a bioacessibilidade e biodisponibilidade para o organismo humano.

Neste trabalho concluiu-se que as algas são muito suscetíveis de absorver grandes quantidades de metais tóxicos como arsénio e chumbo, assim como minerais essenciais em quantidades muito elevadas podendo torná-los tóxicos ao organismo humano, como é o caso do iodo. Outros elementos que ainda não têm uma classificação quanto à toxicidade também são encontrados em grandes concentrações como o titânio, o estrôncio e o rubídio.

São vários os casos, em que seguindo as Doses de ingestão Diárias Recomendadas pelos Fornecedores (DDRF), se ultrapassa os limites legalmente recomendados quer pela Agência Europeia do Medicamento, quer pela Regulamentação da Comissão Europeia. Por exemplo o arsénio nas algas Arame e Hijiki do Japão, para as doses de consumo de 5 g/dia, excede em 20 e 22 vezes respectivamente a Exposição Diária Permitida (PDE), o que constitui um risco para a saúde pública.

4.1.PERSPECTIVAS FUTURAS

Dos resultados obtidos evidencia-se a necessidade de que futuros trabalhos estabeleçam, principalmente para alimentos de origem marinha, as concentrações admissíveis nesses alimentos sem que se ultrapasse as Doses de ingestão Diárias Recomendadas pela regulamentação, com especial ênfase para o iodo, chumbo e arsénio. No caso do arsénio, é relevante a diferenciação da percentagem de arsénio orgânico e inorgânico, inclusive discriminando espécies distintas dentro dos dois grupos, uma vez que os níveis de toxicidade são substancialmente diferentes de um caso para outro (o arsénio inorgânico é mais tóxico que o orgânico). Estudos complementares sobre biodisponibilidade e bioacessibilidade para o organismo humano devem igualmente ser iniciados. Finalmente, lança-se um alerta às autoridades portuguesas para o perigo de venda livre de determinados tipos de géneros alimentares sem especificações muito claras em termos do rótulo, no que se refere à sua declaração nutricional e informações relevantes aos consumidores.

Relacionar a composição de uma determinada alga com origens diferentes é fundamental dada a vulnerabilidade às condições do meio. Igualmente importante é o conhecimento sobre o processo de transformação que sofreram e condições de armazenamento e transporte até chegarem ao consumidor, para além de informação quanto à forma de preparo desses alimentos, pois esta também pode influenciar na permanência ou não, de elementos tóxicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Al-Dhabi, N.A. (2013) Heavy metal analysis in comercial *Spirulina* products for human consumption. Saudi J. Biol. Sci. 20:383-388.

Almeida, T. (2007) Estudo da distribuição de elementos vestigiais em tecidos humanos saudáveis e com carcinoma por espectroscopia de raios-X. Dissertação de Doutoramento. Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 2007.

Ambrosi, M.A., Reinehr, C.O; Bertolin, T. E., Costa, J.A.V., Colla, L.M. (2008) Propriedades de saúde de *Spirulina*. Rev. Ciênc. Farm. Básica Apl. 29(2): 109-117.

Amster, E., Tiwary, A., Schenker M.B. (2007) Case report: Potential arsenic toxicosis secondary to herbal kelp supplement. Environ. Health Perspect. 115(4): 606-608.

Arasaki, S, Arasaki, T. (1983) Vegetables from the sea. Japan Publ., Tokyo, 196 pp.

Batistuzzo, J.A.O., Eto Y., Itaya M. (2006) Formulário Médico Farmacêutico. São Paulo, 3ª edição. Pharmabooks.

Blake, G. (2006) Strontium ranelate: a novel treatment for postmenopausal osteoporosis: a review of safety and efficacy. Clin. Interv. Aging 1(4):367-375.

Bremner, I., Beattie, J.H. (1995) Copper and zinc-metabolism in health and disease-speciation and interactions, Proc. Nutr. Soc. 54(2):489-499.

Brigide, P., Canniatti-Brazaca, S.G. (2006) Antinutrients and “in vitro” availability of iron in irradiated common beans (*Phaseolus vulgaris*). Food Chem. 98:85-89.

British Journal of Nutrition (1999) Scientific Concepts of Functional Foods in Europe Consensus Document. 81, S1-S27.

- Bruening, K., Kemp, F., Simone, N., Holding, Y., Louria, D., Bogden, J. (1999) Dietary calcium intakes of urban children at risk of lead poisoning. *Environ. Health Perspect.* 107(6): 431-435.
- Canavese, C., Decostanzi, E., Branciforte, L., Caropreso, A., Nonnato, A., Sabbioni, E. (2001) Depression in dialysis patients: Rubidium supplementation before other drugs and encouragement? *Kidney Int.* 60(3): 1201–1201.
- Chaudhary, D.P., Sharma, R., Bansal, D.D. (2010) Implications of magnesium deficiency in type 2 diabetes: a review. *Biol. Trace Elem. Res.* 134(2):119-29.
- Chiu, W.C., Yang, H.H., Chiang, S.C., Chou, Y.X., Yang, H.T. (2014) *Auricularia polytricha* aqueous extract supplementation decreases hepatic lipid accumulation and improves antioxidative status in animal model of nonalcoholic fatty liver. *Biomedicine (Taipei)* 4:12.
- Conz, P.A., La Greca, G., Benedetti, P., Cima, L. (1998) *Fucus vesiculosus*: a nephrotoxic seaweed? *Nephrol. Dial. Transplant.* 13(2): 526-527.
- Cornish, M.L., Critchley, A.T., Mouritsen, O.G. (2017) Consumption of seaweeds and the human brain. 22nd International Seaweed Symposium, Copenhagen. *J. Appl. Phycol.* DOI 10.1007/s10811-016-1049-3.
- Craig, W.J. (2009) Health effects of vegan diets. *Am. J. Clin. Nutr.* 89(5):1627S-1633S.
- Cornish, M.L., Critchley, A.T., Mouritsen, O.G. (2015) A role for dietary macroalgae in the amelioration of certain risk factors associated with cardiovascular disease. *Phycologia* 54(6): 649-666.
- Csikkel-Szolnoki, A., Báthori M., Blunden G. (2000) Determination of elements in algae by different atomic spectroscopic methods. *Microchem. Journal* 67:39-42.
- Cunnane, S.C., Crawford, M.A. (2014) Energetic and nutritional constraints on infant brain development: implications for brain expansion during human evolution. *J. Human Evol.* 77:88-98.

De la Rocha, S.R., Sánchez-Muniz, F.J., Gómez-Juaristi M., Marin, M.T.L. (2009) Trace elements determination in edible seaweeds by an optimized and validated ICP-MS method. *J. Food Comp. Analysis* 22:330-336.

Denis, C., Massé, A., Fleurence, J., Jaouen, P. (2009) Concentration and pre-purification with ultrafiltration of a R-phycoerythrin solution extracted from macro-algae *Grateloupia turuturu*: process definition and up-scaling. *Sep. Purif. Technol.* 69 (1):37-42.

EFSA (2009) European Food Safety Authority (EFSA), Scientific Opinion, Scientific Opinion on Arsenic in Food, EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain, *EFSA Journal* 7(10):1351, 199 pp.

Essien, E., Mkpene, V.N., Akpan, S.M. (2015) Phytochemical and mineral elements composition of *Bondazewia berkeleyi*, *Auricularia auricula* and *Ganoderma lucidum* fruiting bodies. *Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci.* 6(2):200-204.

Fairweather-Tait, S.J. (1993) Bioavailability of nutrients. *In*: Macrae R., Robinson R.K., Sadler, M.J., editors. *Encyclopedia of Food Science, Food Technology and Nutrition*. London: Academic Press; pp 384-388.

Fan, Y.M., Xu, M.Y., Wang, L.Y. Zhang, Y., Zhang, L., Yang, H, Wang, P., Cui, P. (1989) The effect of edible black tree fungus (*Auricularia auricula*) on experimental atherosclerosis in rabbits. *Chinese Medical Journal* 102(2): 100–105.

Fernandez-Garcia, E., Carvajal-Lerida, I., Perez-Galves, A. (2009) In vitro bioaccessibility assessment as a prediction tool of nutritional efficiency, *Nutr. Res.* 29, 751-760.

Ferretti, M., Tirello, R.A. (2009) Princípios e aplicações de espectroscopia de fluorescência de Raios X (FRX) com instrumentação portátil para estudo de bens culturais. *Rev. CPC*, 7:74-98.

Filippi, J, Al-Jaouni, R., Wiroth, J.B., Hébuterne, X., Schneider, S.M. (2006) Nutritional deficiencies in patients with Crohn's disease in remission . *Inflamm. Bowel Dis.* 12(3):185-91.

Fleurence, J., Moranchais, M., Dumay, J., Decottignies, P., Turpin, V., Munier, M., Garcia-Bueno, N., Jaouen, P. (2012) What are the prospects for using seaweed in human nutrition and for marine animals raised through aquaculture? *Trends Food Sci. & Technol.* 27(1):57-61.

Foley, S.A., Mulloy, B., Tuohy, M.G. (2011) An unfractionated fucoidan from *Ascophyllum nodosum*: extraction, characterization, and apoptotic effects *in vitro*. *J. Nat. Prod.* 74(9):1851-1861.

Fujiwara-Arasaki, T., Mino, N., Kuroda, M. (1984) The protein value in human nutrition of edible marine algae in Japan. *Hydrobiologia* 516:513-516.

Gallandirmouli, A. V., Fleurence, J., Lamghari, R., Lucon, M., Rouxel, C., Barbaroux, O. (1999) Nutritional value of proteins from edible seaweed *Palmaria palmata* (Dulse). *J. Nutr. Biochem.* 10:353-359.

Garcia-Casal, M.N., Ramirez, J., Leets, I., Pereira, A.C., Quiroga, M.F. (2009) Antioxidant capacity, polyphenol content and iron bioavailability from algae (*Ulva* spp., *Sargassum* spp. and *Porphyra* spp.) in human subjects. *Br. J. Nutr.* 101:79-85.

Golab, Z., Smith, R.W. (1992) Accumulation of lead in two fresh water algae. *Minerals Engineering* 5(9):1003-1010.

Gomes, F.C. (2014) Caracterização do mercado português de suplementos alimentares em 2014. Dissertação de Mestrado em Engenharia Alimentar, Instituto Superior de Agronomia, Universidade de Lisboa, 89 pp.

Guan, B., Yang, J., Chen, Y., Yang, W., Wang, C. (2018) Nutritional deficiencies in Chinese patients undergoing gastric bypass and sleeve gastrectomy: Prevalence and predictors. *Obes. Surg.* doi: 10.1007/s11695-018-3225-9.

Guerra, M., Manso, M., Pessanha, S., Longelin, S. and Carvalho, M. L. (2013) Theoretical and experimental study on the angular dependence of scattering processes in X-ray fluorescence systems, *X-Ray Spectrom.* 42:402–407.

Hafting, J.T., Cornish, M.L., Deveau, A., Critchley, A.T. (2015) Marine Algae: Gathered to Global Food Industry. The Algae World, Springer, Dordrecht, 403-427 pp.

Hosakawa, M., Bhaskar, N., Sashima, T., Miyashita, K. (2006) Fucoxanthin as a bioactive and nutritionally beneficial marine carotenoid: A review. Carotenoid Sci. 10(1): 15–28.

Huang, H.Y., Caballero, B., Chang, S., Alberg, A.J., Semba, R.D., Schneyer, C.R, Wilson, R.F., Cheng, T.Y., Vassy, J., Prokopowicz, G., Barnes, G.J., Bass, E.B. (2006) The efficacy and safety of multivitamin and mineral supplement use to prevent cancer and chronic disease in adults: a systematic review for a National Institutes of Health state-of-the-science conference. Ann. Intern. Med. 145(5):372-385.

Ichikawa, S., Kamochida, M., Hanaoka, K., Hamano, M., Maitani, T., Kaise, T. (2006) Decrease of arsenic in edible brown algae *Hizikia fusiformis* by the cooking process. Appl. Organomet. Chem. 20(9):585-590.

Institute of Medicine (2001) Food and nutrition board. dietary reference intakes for vitamin a, vitamin k, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc. Washington, DC: National Academy Press. ISBN-10:0-309-07279-4

Irfan, M., Kwon, T., Yun, B., Park N., Rhee, M.H. (2018) *Eisenia bicyclis* (brown alga) modulates platelet function and inhibits thrombus formation via impaired P 2 Y 12 receptor signaling pathway. Phytomedicine 40:79-87.

Jovanovic, B. (2014) Critical review of public health regulations of titanium dioxide, a human food additive. Integr. Environ. Assess. Manag. 11(1):10-20.

Kajima, S., Cruz, W.M., Andrade, C.F. (2013); Utilização e Aplicação de Agar-Agar em Dietoterapia. Nutrire, São Paulo, 38: 260-260.

Kim, S.K., Vo, T.S., Ngo, D.H. (2011) Potential application of marine algae as antiviral agents in medicinal foods. In: Kim SK (ed) Advances in food and nutrition research, vol 64. Elsevier, pp 245–254.

- Kim, K.A., Kim, S.M., Kang, S.W., Jeon, S.I., Um, B.H., Jung, S.H. (2012) Edible seaweed, *Eisenia bicyclis*, protects retinal ganglion cells death caused by oxidative stress. Mar. Biotechnol. 14(4):383-95.
- Kisten, K., Moodley R., Jonnalagadda, S.B. (2016) Elemental analysis and nutritional value of seaweed from the east coast of KwaZulu-Natal, South Africa. Analytical Letters, 50:580-590.
- Konig-Peter, A., Kilarl, F., Felinger, A., Pernyes, T. (2015) Biosorption characteristics of *Spirulina* and *Chlorella* cells for the accumulation of heavy metals. J. Serb. Chem. Soc. 80 (3) 407–419.
- Kwon, T.H., Kim, T.W., Kim, C.G., Park, N.H. (2013) Antioxidant activity of various solvent fractions from edible brown alga, *Eisenia bicyclis* and its active compounds. J. Food Sci. 78(5):C679-684.
- Lee, S.H., Athukorala, Y., Lee, J.S., Jeon, Y.J. (2008) Simple separation of anticoagulant sulfated galactan from marine red algae. J. Appl. Phycol. 20(6):1053–1059
- Macpherson, H., Pipingas, A., Pase, M.P. (2013) Multivitamin-multimineral supplementation and mortality: a meta-analysis of randomized controlled trials . Am. J. Clin. Nutr. 97(2):437-44.
- Mardsen, A.D., De Wreede, R.E. (2000) Marine macroalgal community structure, metal content and reproductive function near an acid mine drainage overflow. Environ. Pollut. 110:431–440.
- Marfaing, H. (2012) Les légumes de mer (algues) : des atouts nutritionnels à exploiter. Disponível em: <http://www.eco-bio.info/ceva.pdf> . Acedido em: 26/08/2018.
- Martirosyan, D.M., Singh, J. (2015) A new definition of functional food by FFC: what makes a new definition unique? Functional Food Center/Functional Food Institute, Dallas, TX 75252, USA. 5(6):209-223.

- Marzola, E., Nasser, J.A., Hashim, S.A., Shih, P.A., Kaye, W.H. (2013) Nutritional rehabilitation in anorexia nervosa: review of the literature and implications for treatment. BMC Psychiatry. doi: 10.1186/1471-244X-13-290.
- McCall, A.S., Cummings, C.F., Bhavé, G., Vanacore, R., Page-Mccaw, A. and Hudson, B.G. (2014) Bromine is an essential trace element for assembly of collagen IV scaffolds in tissue development and architecture. Cell 157(6): 1380-1392.
- McDermid, K.J., Stuercke, B. (2003) Nutritional composition of edible Hawaiian seaweeds. J. Appl. Phycol. 15(6):513–524.
- McHugh, D.J., (2003) A guide to the seaweed industry. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO Fisheries Technical Paper 441, 111 pp.
- Mendonça, P.S.B., Capoci, I.R.G., Valerio, F.K.T., Negri, M., Svidzinski, T.I.E. (2017) Overview of β -Glucans from *Laminaria* spp.: Immunomodulation properties and applications on biologic models. Graduate Program in Health Sciences, Department of Clinical Analysis and Biomedicine, State University of Maringá, Paraná 87020-900, Brazil. 18 (9): 1629.
- Merchant, R.E., Andre, C.A. (2001) A review of recent clinical trials of the nutritional supplement *Chlorella pyrenoidosa* in the treatment of fibromyalgia, hypertension and ulcerative colitis. Altern. Ther. Health Med. 7(3):79-91.
- Mohanan, C. (2011) Macrofungi of Kerala. Kerala, India: Kerala Forest Research Institute. 597 pp. ISBN 81-85041-73-3.
- Moreira, F.R., Moreira, J.C (2004) Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. Rev Panam. Salud Pública. 15(2):119-129.
- Mouritsen, O., (2012) The emerging science of gastrophysics and its application to the algal cuisine. Flavour 1:6, doi.org/10.1186/2044-7248-1-6.

- Murray, C.W., Egan, S.K., Kim, H., Beru, N., Bolger, P.M., (2008) US Food and Drug Administration's Total Diet Study: dietary intake of perchlorate and iodine. *J Expo Sci Environ Epidemiol.* 18(6):571-580.
- Nakamura, Y., Narukawa, T., Yoshinaga, J. (2008) Cancer risk to Japanese population from the consumption of inorganic arsenic in cooked hijiki. *J. Agric. Food Chem.* 56(7):2536-2540.
- Noguchi, T., Matsui, T., Miyazawa, K., Asakawa, M., Iijima, N., Shida, Y. (1994) Poisoning by the red alga "Ogonori" (*Gracilaria verrucosa*) on the Nojima coast Yokohama, Kanagawa Prefecture, Japan. *Toxicon.* 32:1533-1538.
- Norziah, M.H. and Ching, C.Y. (2000) Nutritional composition of edible seaweed *Gracilaria changgi*. *Food Chem.* 68:69-76.
- Nylund, G.M., Persson, F., Lindegarth, M., Cervin, G., Hermansson, M., Pavia, H. (2010) The red alga *Bonnemaisonia asparagoides* regulates epiphytic bacterial abundance and community composition by chemical defense. *FEMS Microbiol. Ecol.* 71(1):84–93.
- Omaye, S.T. (2004) *Residues in Foods. Food and Nutritional Toxicology.* CRC Press; 2004. 247– 252 pp.
- Oliveira, R.M., Câmara, R.B.G., Monte, J.F.S., Viana, R.L.S., Melo, K.R.T., Queiroz, M.F., Filgueira, L.G.A., Oyamae, L.M., Rocha, H.A.O. (2018) Commercial fucoidans from *Fucus vesiculosus* can be grouped into antiadipogenic and adipogenic agents. *Mar. Drugs* 16(6): pii: E193, doi:10.3390/md16060193.
- Pagliuca, A., Mufti G.J., Baldwin, D., Lestas, A.N., Wallis, R.M., Bellingham, A.J. (1990) Lead poisoning: clinical, biochemical, and haematological aspects of a recent outbreak. *J. Clin. Pathol.* 43(4):277–281.
- Park, S., Johnson, M., Fischer, J.G. (2008) Vitamin and mineral supplements: barriers and challenges for older adults. *J. Nutr. Elder.* 27(3-4):297-317.

Patarra, A.R.F. (2008) Pesquisa de ácidos gordos em macroalgas marinhas do litoral dos Açores. Dissertação de Mestrado. Universidade do Porto, 62 pp.

Patarra RF, Paiva L, Neto AI, Lima E, Baptista J (2011) Nutritional value of selected macroalgae. J Appl Phycol 23(2):205–208.

Pennington, J.A. (1990) A review of iodine toxicity reports. J. Am. Diet Assoc. 90(11):1571-1581.

Pennington, J.A.T., Schoen, S.A., Salmon, G.D., Young, B., Johnson, R.D., Marts, R.W. (1995) Composition of core foods of the U.S. food supply, 1982-1991. III. Copper, manganese, selenium, and iodine. J. Food Comp. Anal. 8(2):171-217.

Pereira, L. (2014) Algas, Conhecer, Usar e Preservar, 51 powerpoints (https://ecoescolas.abae.pt/outros/seminario/2014/docs/painel_I/4.%20Leonel%20Pereira.pdf)

Pereira, L. (2017) Algas Marinhas na Alimentação Humana. Centro de Ciências do Mar e do Ambiente. DCV, Faculdade de Ciências e Tecnologia Universidade de Coimbra, 45 powerpoints.

Plaza, M., Cifuentes, A., & Ibanez, E., (2008) In the search of new functional food ingredients from algae. Trends Food Sci. Technol. 19(1):31-39.

Placidi, G., Lenzi, A., Lazzerini, F., Dell'Osso, L., Cassano, G.B., Akiskal, H.S. (1988) Exploration of the clinical profile of rubidium chloride in depression: a systematic open trial. J. Clin. Psychopharmacol. 8(3):184-188.

Prabhasankar, P., Ganesan, P., Bhaskar, N., Hrose, A., Stephen, N., Gowda, L. R., Hosokawa, M., Miyashita, K. (2009) Edible Japanese seaweed, wakame (*Undaria pinnatifida*) as an ingredient in pasta: Chemical, functional and structural evaluation. Food Chem. 115:501-508.

Regulamento (CE) N° 1881/2006 da Comissão, (2006); Teores máximos de certos contaminantes presentes nos géneros alimentícios. Jornal Oficial da União Europeia.

Rehnquist, J. (2003) Dietary supplement labels: key elements. Acedido em agosto 2018, de <https://oig.hhs.gov/oei/reports/oei-01-01-00120.pdf>

Resource Council, Science and Technology Agency, Japan (2001) Standard Tables of Food Composition in Japan. 5th edition. Daiichi Shuppan, Tokyo, 174–181.

Rose, M., Lewis, J. , Langford, N., Baxter, H. , Origgi, S. , Barber, H., MacBain H., Thomas, K. (2007) Arsenic in seaweed-forms, concentration and food exposure. Food Chem. Toxicol. 45(7):1263-1267.

Ruperez, P. (2002); Mineral content of edible marine seaweeds. Food Chem. 79:23-26.

Santos, A.M.N.R.M. (2017) Controlo de suplementos alimentares na Europa. Notificação na UE e estudo de alegações usadas. Dissertação de Mestrado em Engenharia Alimentar, Instituto Superior de Agronomia, Universidade de Lisboa, 107 pp.

Saper, R.B., Phillips, R.S., Sehgal, A., Khouri, N., Davis, R.B., Paquin, J., Thuppil, V., Kales, S.N. (2008) Lead, mercury, and arsenic in US and Indian manufactured ayurvedic medicines sold via the internet. JAMA 300(8):915-923.

Sears, M.E. (2013) Chelation: Harnessing and enhancing heavy metal detoxification - A Review. ScientificWorldJournal 219840. doi: 10.1155/2013/219840.

Sears, M.E., Kerr, K.J., Bray, R.I. (2012) Arsenic, cadmium, lead, and mercury in sweat: a systematic review. J. Environ. Public Health. 184745. doi: 10.1155/2012/184745.

Shelton, R.C., Puleo, E., Emmons, K.M. (2009) Multivitamin use among multi-ethnic, low-income adults. Cancer Causes Control. 20(8):1271-1280.

Shin, H.C., Hwang, H.J., Kang, K.J., Lee, B.H. (2006) An antioxidative and anti-inflammatory agent for potential treatment of osteoarthritis from *Ecklonia cava*. Arch. Pharm. Res. 29(2):165-167.

Skocaj, M., Filipic, M., Petkovic, J., Novak, S. (2011) Titanium dioxide in our everyday life; is it safe? *Radiol Oncol.* 45(4):227-247.

Sohn, C.H. (1998) The seaweed resources of Korea. *In: Critchley AT, Ohno M (eds) Seaweed resources of the world.* Japan International Cooperation Agency, Yokosuka, pp 15–33.

Takeshi, S., Yumiko, Y.S., Joko, S. (2005) Mineral components and anti-oxidant activities of tropical seaweeds. *Journal of Ocean University of China* 4(3):205-208.

Teske, M., Trentini, A.M.M. (1997) *Herbarium, Compêndio de Fitoterapia*, 3ª edição, Curitiba: Herbarium Laboratório Botânico, 317 pp.

Tokusoglu, O., Unal, M.K. (2003) Biomass nutrient profiles of three microalgae: *Spirulina platensis*, *Chlorella vulgaris* and *Isochrysis galbana*. *J. Food Sci.* 68(4):1144-1148.

Varo, P., Saari, E., Paaso, A., Koivistoinen, P. (1982) Strontium in Finnish foods. *Int J Vitam Nutr Res.* 52(3):342-350.

Vici G., Belli, L., Biondi, M., Polzonetti, V. (2016) Gluten free diet and nutrient deficiencies: A review. *Clin Nutr.* 35(6):1236-1241.

Vitali, D., Vedralina Dragojevic, I., Sebecic, B., Vujic, I. (2007) Impact of modifying tea-biscuit composition on phytate levels and iron content and availability. *Food Chem.* 102:82-89.

Vitha, M.F. (2015) *Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods.* John Wiley & Sons, 2015. ISBN: 978-1-118-46027-6.

Vymazal, J. (1990) Toxicity and accumulation of lead with respect to algae and cyanobacteria: A review. *Acta Hydrochim Hydrobiol.* 18(5):513-535.

Ward, E. (2014) Addressing nutritional gaps with multivitamin and mineral supplements. *Nutr J.* 13:72, doi: 10.1186/1475-2891-13-72.

Wells, M.L., Potin, P., Craigie, J.S., Raven, J.A., Merchant, S.S., Helliwell, K.E., Smith, A.G., Camire, M.E., Brawley, S.H. (2016) Algae as nutritional and functional food sources: revisiting our understanding. *J. Appl. Phycol.* 29(2):949-982.

Weststrate, J.A., Van Popel, G., Verschuren, P.M. (2002) Functional foods, trends and future. *British J. Nutr.* 88 (Suppl 2):S233-S235.

Wierdsma, N.J., van Bokhorst-de van der Schueren M.A., Berkenpas, M., Mulder, C.J., van Bodegraven, A.A. (2013) Vitamin and mineral deficiencies are highly prevalent in newly diagnosed celiac disease patients. *Nutrients* 5(10):3975-3992.

Wobrauschek, P., Strel, C., Lindgren, E.S. (2010) “Energy Dispersive X-ray Fluorescence Analysis”. *In: Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R.A. Meyers (Ed.). John Wiley & Sons Ltd. pp. 1–17.

Wu, D., Nie, P., He, Y., Bao, Y. (2012) Determination of calcium content in powdered milk using near and mid-infrared spectroscopy with variable selection and chemometrics. *Food Bioprocess. Technol.* 5(4):1402–1410.

Xia, B., Abbott, I.A., (1987) Edible seaweeds of China and their place in the Chinese diet. *Econ Bot.* 41(3):341–353.

Yoshie, Y., Suzuki, T., Shirai, T., Hirano, T. (1994) Changes in the contents of dietary fibers, minerals, free amino acids, and fatty acids during processing of dried nori. *Nippon Suisan Gakkaishi.* 60:117-123.

Yoshie, Y., Suzuki, T., Pandolf, T., Clydesdale, F.M. (1999) Solubility of iron and zinc in selected seafoods under simulated gastrointestinal conditions. *Food Sci. Technol. Res.* 5:140-144.

Yu, J., Sun, R., Zhao, Z., Wang, Y. (2014) *Auricularia polytricha* polysaccharides induce cell cycle arrest and apoptosis in human lung cancer A549 cells. *Int J Biol Macromol.* 68:67-71.

Zhang, Q., Wang, Y., Xin, X., Zhang, Y., Liu, D., Peng, Z., He, Y., Xu, J., Ma, X. (2017) Effect of folic acid supplementation on preterm delivery and small for gestational age births: A systematic review and meta-analysis. *Reprod Toxicol.* 67:35-41.

Zimmermann, M.B. (2009) Iodine deficiency. *Endocr Rev.*30(4):376-408.

LISTA DE SITES CONSULTADOS

<http://www.asae.gov.pt/perguntas-frequentes1/suplementos-alimentares.aspx> Acedido em: 28/08/2018

<http://www.acope.pt/noticias/1054-ue-estabelece-limites-maximos-de-residuos-de-metais-e-de-iodo-em-algas-marinhas.html> Acedido em: 30/07/2018

http://www.cost.eu/media/cost_stories/Healthy-Food-and-Feed Acedido em: 23/07/2018

<https://dartmouth.edu/~toxmetal/toxic-metals/metals-+primer.html> Acedido em: 02/06/2018

<http://dgv.min-agricultura.pt/portal/page/portal/DGV/genericos> Acedido em: 01/08/2018

<http://www.dgv.min-agricultura.pt/portal/page/portal/DGV/genericos?actualmenu=3665921&generico=3669837&cboui=3669837> Acedido em: 22/07/2018

<https://www.dre.pt/pesquisa/-/search/332469/details/maximized> Acedido em: 14/08/2018

https://www.dre.pt/web/guest/legislacao-consolidada/-/lc/67553791/201704022143/exportPdf/normal/1/cacheLevelPage?_LegislacaoConsolidada_WAR_drefrontofficeportlet_rp=indice Acedido em: 13/07/2018

https://www.ema.europa.eu/docs/en_GB/document_library/Scientific_guideline/2015/01/WC500180284.pdf Acedido em: 21/08/2018

http://www.esac.pt/noronha/legislalimentar/Regulamento%201924_2006.pdf Acedido em: 02/07/2018

<https://www.eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32015R2283&from=en> Acedido em: 14/08/2018

<https://www.eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32017R2470&from=EN> Acedido em: 22/07/2018

<https://www.eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32002L0046&from=HU> Acedido em: 11/06/2018

[https://www.eur-](https://www.eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:304:0018:0063:PT:PDF)

[lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:304:0018:0063:PT:PDF](https://www.eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:304:0018:0063:PT:PDF) Acedido em:21/07/2018

[https://www.eur-](https://www.eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:2002R0178:20080325:PT:PDF)

[lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:2002R0178:20080325:PT:PDF](https://www.eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:2002R0178:20080325:PT:PDF)
Acedido em:28/07/2018

[https://www.eur-lex.europa.eu/legal-](https://www.eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32002L0046&from=HU)

[content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32002L0046&from=HU](https://www.eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32002L0046&from=HU) Acedido em:21/07/2018

<https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:364:0005:0024:PT:PDF>
Acedido em:13/07/2018

<https://www.fda.gov/Food/FoodborneIllnessContaminants/Metals/ucm280202.htm> Acedido em:30/08/2018

<http://www.lundberg.com/info/arsenic-in-food/arsenic-faq/> Acedido em:17/06/2018

<http://www.mintel.com/press-centre/food-and-drink/seaweed-flavoured-food-and-drink-launches-increased-by-147-in-europe-between-2011-and-2015> Acedido em:24/06/2018

<https://ndb.nal.usda.gov/ndb/search/list> Acedido em:30/07/2018

<http://www.ntp.niehs.nih.gov/annualreport/2015/glance/roc/> Acedido em:27/08/2018

<https://www.quackwatch.org/02ConsumerProtection/dshea.html> Acedido em:02/07/2018

https://www.sigarra.up.pt/fmup/pt/noticias_geral.ver_noticia?p_nr=30134 Acedido em:15/07/2018

<http://usanewsgroup.com/2017/08/09/respiratory-therapy-program-receives-distinguished-success-award> Acedido em:22/07/2018

<https://www.vlex.pt/vid/recomendacao-eu-2018-464-706281313> Acedido em:14/08/2018

<https://www.weforum.org/agenda/2017/12/why-algae-and-seaweed-could-be-part-of-solving-the-global-hunger-crisis> Acedido em: 23/08/2018